

HANDBUCH DER WISSENSCHAFTLICHEN UND ANGEWANDTEN PHOTOGRAPHIE

HERAUSGEGEBEN VON

ALFRED HAY

BAND III

PHOTOCHEMIE
UND PHOTOGRAPHISCHE
CHEMIKALIENKUNDE



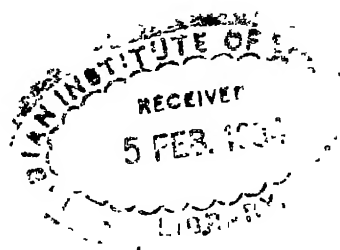
WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

PHOTOCHEMIE UND PHOTOGRAPHISCHE CHEMIKALIENKUNDE

BEARBEITET VON

A. COEHN · G. JUNG · J. DAIMER

MIT 68 ABBILDUNGEN



WIEN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1929

(9)

5014

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER ÜBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN
COPYRIGHT 1929 BY JULIUS SPRINGER IN VIENNA

770.0202--

N29.3

Inhaltsverzeichnis

Seite

Photochemie von Prof. Dr. A. COHEN, Göttingen und Priv.-Doz. Dr. G. JUNG,
Greifswald (Mit 68 Abbildungen)

I. Einleitung	1
II. Grundgesetze und Arbeitsmethoden der Photochemie	2
A. Das GROTTIUS-DRAPERSche Grundgesetz der Photochemie..	2
B. Das Lichtmengengesetz von VAN 'T HOFF ...	4
C. Arbeitsmethoden der Photochemie	6
Lichtquellen. Ultrarotes Gebiet	6
Lichtquellen mit kontinuierlichem sichtbarem Spektrum .	7
Lichtquellen mit kontinuierlichem ultraviolettem Spektrum	10
Quecksilberbogenlampen	13
Metallfunken	17
Resonanzlampen	19
Erzeugung monochromatischen Lichtes. Monochromatoren..	19
Lichtfilter	21
Absorptionsmeßmethoden	29
Absorptionsmessungen mit Spektralphotometern	29
Photographische Methoden.	30
Lichtelektrische Methoden	33
Absorptionsmessungen mit Thermosäule und Bolometer.	36
III. Chemische Wirkungen des Lichtes vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie	42
Die Wirkung stehender Wellen..	42
IV. Die Quantenregeln in der Photochemie	51
A. Das photochemische Äquivalentgesetz und seine Folgerungen	51
B. Experimentelle Prüfungen des Äquivalentgesetzes	55
Die Ammoniakzersetzung	55
Die Ozonbildung	62
Die Bromwasserstoffzersetzung	62
Die Jodwasserstoffzersetzung	64
Die Chlorierung von Trichlorbrommethan	64
Die Kohlensäureassimilation	65
Die Zersetzung der festen Silberhalogenide	66
C. Der primäre photochemische Vorgang	67
D. Sensibilisierte Reaktionen	75
V. Die Sekundärreaktionen	78
A. Reaktionsketten	78
B. Geschwindigkeit und Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen	83
C. Stationäre Zustände in belichteten Systemen	90
Schwefeltrioxydgleichgewicht	94
Halogenwasserstoffe	95
Anthracen-Dianthracen-Gleichgewicht	96

	Seite
VI. Zusammenstellung der wichtigsten Lichtreaktionen ..	96
A. Anorganische Lichtreaktionen ..	97
Wasserstoff	97
Stickstoff	98
Phosphor.....	100
Arsen	100
Antimon	100
Wismut	101
Sauerstoff	101
Schwefel	102
Selen	103
Tellur	104
Chlor	104
Brom	106
Jod	107
Mangan	108
Chrom	108
Molybdän	109
Wolfram	109
Uran	109
Eisen	110
Kobalt	110
Palladium	111
Iridium	111
Platin	111
Silicium	111
Zinn	111
Blei	111
Thallium	112
Zink	112
Quecksilber	112
Kupfer... ..	114
Silber	114
Gold	115
Natrium	116
Kalium	116
Caesium.	116
B. Organische Lichtreaktionen. Isomerisierung bei Belichtung	117
Platzwechsel im Molekül.....	117
Konfigurationsänderungen.....	119
Polymerisation	122
Intramolekulare Aneinanderlagerung	125
Depolymerisation	128
C. Organische Lichtreaktionen. Spaltungen und Zersetzungen bei Belichtung	126
Desoxydationen	127
Dehydrierungen	127
Photohydrolysen	128
D. Organische Lichtreaktionen. Durch Belichtung bewirkte Anlagerungen (Amid- und Anilidbildungen)	131
E. Organische Lichtreaktionen, Photooxydationen	132
Oxydation der Alkohole und Phenole	134
Oxydation der Ketone und Chinone	135
Oxydation der Aldehyde	136
Oxydation der Säuren	137

	Seite
F. Organische Lichtreaktionen. Chlorierung und Bromierung .	140
Chlorierungen	140
Bromierungen	141
G. Organische Lichtreaktionen. Kernkondensationen	142
VII. Leuchtreaktionen	143
A. Chemilumineszenzen in der belebten und unbelebten Natur	143
Der Mechanismus der Leuchtreaktionen	144
Methoden zur Erzeugung und Untersuchung des Reaktionsleuchtens .	149
Heterochrome Photometrie	155
Das mechanische Lichtäquivalent	156
Spektralanalytisch untersuchte Leuchtreaktionen	159
B. Das Leuchten bei der Bildung der Alkalihalogenide aus den Elementen ..	159
C. Chemilumineszenz bei der Oxydation von Silicon	163
D. Das Leuchten beim Zerfall von Chloracid	165
E. Chemilumineszenzen mit aktivem Wasserstoff	166
Photographische Chemikallenkunde von Dr. J. DAIMER, Wien	
Alphabetische Gruppierung der wichtigsten in der photographischen Praxis verwendeten Chemikalien. Einzelheiten s. Namen- und Sachverzeichnis . .	179
Namen- und Sachverzeichnis	285

Photochemie

Von

A. Coehn, Göttingen und G. Jung, Greifswald

Mit 68 Abbildungen

I. Einleitung

Die Aufgabe der Photochemie ist die Untersuchung derjenigen Wechselwirkungen zwischen strahlender Energie und Materie, bei denen die Materie chemische Veränderungen erleidet. Daraus ergibt sich eine Zweiteilung der Photochemie: Es werden sowohl diejenigen Vorgänge betrachtet, bei denen die strahlende Energie chemische Änderungen hervorruft, als auch solche, bei denen durch chemische Änderungen Licht erzeugt wird. Die erste Gruppe bezeichnen wir als photochemische Vorgänge schlechthin (Lichtreaktionen), die zweite Gruppe als Chemilumineszenzvorgänge (Leuchtreaktionen). Dabei verstehen wir unter Licht und strahlender Energie Strahlung aus dem gesamten elektromagnetischen Spektrum. Allerdings sind Strahlungswirkungen von längerer Wellenlänge als der des kürzesten Ultrarot bisher nicht bekannt und die Erzeugung von Strahlung durch chemische Reaktionen ist bisher nur im Gebiete des sichtbaren und ultravioletten Spektrums möglich gewesen.

Die photochemischen Forschungsmethoden unterscheiden sich wesentlich nach dem dabei verfolgten Ziele. Dieses kann ein präparatives sein oder aber darin bestehen, durch eingehende vergleichende Betrachtungen den Mechanismus des speziellen Vorgangs aufzuklären. In der Geschichte der Photochemie ist die präparative Seite die ältere. Eine fast unübersehbare Menge von Beobachtungsmaterial verschiedener Art ist in der früheren Periode zusammengetragen worden. Die Verknüpfung und vergleichende Betrachtung der älteren Untersuchungen ließ wichtige Gesetze und Zusammenhänge erkennen, jedoch mußte der Mechanismus von Licht- und Leuchtreaktionen ungeklärt bleiben, solange man vom elementaren Mechanismus der Lichtabsorption und -emission keine brauchbare Vorstellung entwickelt hatte.

Die moderne, von RUTHERFORD und BOHR begründete Lehre vom Bau der Atome und Moleküle schuf hierin erst Wandel. Es ist nunmehr möglich, an Hand der modernen Vorstellungen das sonst schwer zu überblickende Gebiet von einem Standpunkt aus zu behandeln, wobei wir allerdings von restloser Klärung der Einzelvorgänge fast überall noch weit entfernt sind und bestimmte Wirkungen, z. B. des polarisierten Lichtes oder der stehenden Wellen vorläufig unverständlich bleiben. Immerhin scheinen die Grundlagen der Vorstellungen von Lichtabsorption und -emission experimentell soweit gesichert zu sein, daß der Versuch gerechtfertigt ist, eine solche Betrachtung durchzuführen. Dies ist um so mehr der Fall, als diese Vorstellungen nicht nur manche Vorgänge quantitativ zu beschreiben gestatten, sondern auch Licht- und Leuchtreaktionen

vorhersehen ließen, die bisher unbekannt waren. So ziehen beide Untersuchungsmethoden, sowohl die chemisch-preparative, als auch die auf die Aufklärung des Mechanismus des speziellen Vorgangs gerichtete, gleicherweise Nutzen aus der BOHRschen Theorie.

II. Grundgesetze und Arbeitsmethoden der Photochemie

A. Das Grotthus-Drapersche Grundgesetz der Photochemie

Schon frühzeitig hat man erkannt, daß die Verminderung der Intensität des Lichtes beim Durchgang durch Materie im Zusammenhang steht mit der durch das Licht hervorgebrachten chemischen Wirkung. GROTTIUS¹ hat wohl als erster diesen Zusammenhang erkannt. Unabhängig von ihm kam später DRAPER² zu einer klaren Formulierung des hier bestehenden Gesetzes, das man das Grundgesetz der Photochemie nennt. Sein Inhalt läßt sich so ausdrücken: Damit chemische Änderungen unter dem Einflusse der Bestrahlung überhaupt stattfinden können, ist es notwendig, daß Licht absorbiert wird. Nun ist aber die Bedingung, daß Licht absorbiert wird, zwar notwendig, damit chemische Änderungen eintreten, aber offensichtlich nicht hinreichend. Es gibt eine große Zahl von Stoffen, die zwar Licht absorbieren, also „farbig“ sind, aber trotzdem im Lichte chemisch nicht verändert werden. Das GROTTIUS-DRAPERSche Gesetz macht daher eine zwar sehr wichtige, aber doch rein qualitative Aussage, und es erhebt sich die Frage, wie die Größe der Lichtabsorption mit der photochemischen Empfindlichkeit in den verschiedenen Spektralgebieten zusammenhängt. Um diese Frage zu entscheiden, muß man ein Maß für die Lichtschwächung, d. h. die Absorption in den verschiedenen Spektralgebieten einführen. Das geschieht durch das LAMBERTSche Gesetz. Es falle einfarbiges Licht von der Intensität J_0 in ein homogenes Medium ein und es sei die Intensität beim Austritt aus der d cm dicken Schicht J , dann ist nach dem LAMBERTSchen Absorptionsgesetz

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a \cdot d}. \quad (1)$$

Dabei ist e die Basis der natürlichen Logarithmen und a ein Koeffizient, der für das durchstrahlte Medium und die Farbe des Lichtes charakteristisch ist. Man nennt a den Absorptionskoeffizienten. Durch Umformung erhält man

$$\log \frac{J_0}{J} = a \cdot d \cdot \log_{10} e = E \cdot d. \quad (2)$$

E nennt man den Extinktionskoeffizienten, seine anschauliche Bedeutung erkennt man, wenn man sich $E = a \log e$ für die Schichtdicke $d = 1$ (cm oder mm) gemessen denkt, dann ist $\frac{1}{E}$ die Dicke derjenigen Schicht (in cm oder mm), welche das einfallende Licht auf $\frac{1}{10}$ seiner Intensität schwächt. Für Gase und Lösungen kann man in vielen Fällen das von BEER erweiterte LAMBERTSche Gesetz anwenden. Ist c die Konzentration eines Stoffes, etwa ausgedrückt in Mol oder Millimol geloster Substanz pro Liter, so ist nach dem BEERSchen Gesetz der Absorptionskoeffizient a des Stoffes proportional seiner Konzentration c , also

$$a = k \cdot c, \quad (3)$$

d. h.

$$\frac{J}{J_0} = e^{-k \cdot c \cdot d} = 10^{-K \cdot c \cdot d}, \quad (4)$$

¹ Gilberts Annalen 61, 50, 1817.

² Phil. Mag. [3], 19, 195, 1841; ebenda [3], 26, 470, 1845.

wenn man $k \cdot \log_{10} e = K$ setzt. K nennt man den molekularen oder prozentualen Extinktionskoeffizienten. Bei der Anwendung der LAMBERT-BEERSchen Formel muß man aber beachten, daß in manchen Fällen die BEERSche Annahme (3), daß der Absorptionskoeffizient der Konzentration c proportional ist, nicht zutrifft. Wenn in einem absorbierenden System solche verschiedenartige Stoffe von den Konzentrationen c_1, c_2, c_3, \dots , mit den Extinktionskoeffizienten K_1, K_2, K_3, \dots vorhanden sind, die sich gegenseitig nicht optisch beeinflussen, so ist

$$\log \frac{J_0}{J} = (K_1 \cdot c_1 + K_2 \cdot c_2 + \dots) d \quad (5)$$

oder in Worten: Der Absorptionskoeffizient des gesamten Systems ist gleich der Summe der Absorptionskoeffizienten der das System zusammensetzenden Bestandteile. Die Anwendbarkeit der Formel (5) muß aber ebenso wie die der Formel (4) in jedem speziellen Falle besonders geprüft werden.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Darstellungen des Absorptionsgesetzes. In der Tabelle 1 sind die betreffenden Formeln und die für die darin vorkommenden Größen gebräuchlichen Bezeichnungen zusammengestellt. Leider ist die Benutzung der Ausdrücke Extinktions- und Absorptionskoeffizient oder -index in der Literatur nicht einheitlich. Inhaltlich sind die verschiedenen Darstellungen des Absorptionsgesetzes natürlich vollständig gleichwertig.

Tabelle 1. Darstellungen des Absorptionsgesetzes

Es bedeuten: c die Konzentration, d die Schichtdicke, λ die Wellenlänge des Lichtes (gemessen in denselben Einheiten wie d).

$\frac{J}{J_0}$	Bezeichnung
$e^{-a \cdot d}$	a = Absorptionskoeffizient
$10^{-E \cdot d}$	E = Extinktionskoeffizient (auch mit ε bezeichnet)
$10^{-K \cdot c \cdot d}$	K = molekularer oder prozentualer Extinktionskoeffizient
$e^{-\frac{4 \pi \kappa d}{\lambda}}$	κ = Absorptionsindex
β^d	β = Transmissionskoeffizient

Tabelle 2 enthält die aus den Definitionsgleichungen der Tabelle 1 sich ergebenden Beziehungen zwischen a, E, K, κ und β .

Tabelle 2. Beziehungen zwischen den Größen a, E, K, κ, β

	a	E	K	κ	β
$a =$	a	$2,3026 \cdot E$	$2,3026 \cdot K \cdot c$	$12,5664 \cdot \frac{\kappa}{\lambda}$	$-2,3026 \cdot \log \beta$
$E =$	$0,4343 \cdot a$	E	$K \cdot c$	$5,4575 \cdot \frac{\kappa}{\lambda}$	$-\log \beta$
$K =$	$0,4343 \cdot \frac{a}{c}$	$\frac{E}{c}$	K	$5,4575 \cdot \frac{\kappa}{c \cdot \lambda}$	$-\frac{\log \beta}{c}$
$\kappa =$	$0,07958 \cdot a \cdot \lambda$	$0,18323 \cdot E \cdot \lambda$	$0,18323 \cdot K \cdot c \cdot \lambda$	κ	$-0,18323 \lambda \log \beta$
$\beta =$	$10^{-0,4343 a d}$	$10^{-E d}$	$10^{-K c d}$	$10^{-5,4575 \frac{\kappa d}{\lambda}}$	β

Das LAMBERTSche Absorptionsgesetz gibt den zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen der Intensität J_0 des in ein Medium eindringenden Lichtes und der Intensität J desselben Lichtes nach dem Durchlaufen einer bestimmten Schichtdicke wieder. Das Verhältnis $\frac{J_0}{J}$ ist aber wegen der Reflexion des Lichtes an den Wänden des Troges, in dem sich das absorbierende Medium befindet (oder bei festen absorbierenden Medien wegen der Reflexion an den Grenzflächen), vom Verhältnis $\frac{\text{auffallende Intensität}}{\text{durchgelassene Intensität}} = \frac{J_a}{J_0}$ verschieden. Nach den FRESNELSchen Formeln kann man die Differenz zwischen auffallendem und eindringendem Licht aus dem Einfallswinkel und den Brechungsindizes berechnen. Fallen Strahlen der Intensität J_a aus einem Medium mit dem Brechungsindex n_a auf die Oberfläche eines zweiten Mediums mit dem Brechungsindex n_m unter dem Einfallswinkel θ auf, so werden sie teils reflektiert, teils treten sie unter dem Brechungswinkel φ in das zweite Medium ein. Der Bruchteil des reflektierten Lichtes ist dann nach FRESNEL

$$\frac{J_r}{J_a} = \frac{1}{2} \left(\frac{\operatorname{tg}^2(\theta - \varphi)}{\operatorname{tg}^2(\theta + \varphi)} + \frac{\sin^2(\theta - \varphi)}{\sin^2(\theta + \varphi)} \right),$$

wenn mit J_r die Intensität des reflektierten Lichtes bezeichnet wird. φ ergibt sich aus dem SNELLIUSschen Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \theta} = \frac{n_a}{n_m}.$$

In das zweite Medium dringt dann der Rest der Strahlungsintensität, also $J_a - J_r = J_0$ ein. Praktisch liegt gewöhnlich der Fall vor, daß die Lichtstrahlen senkrecht auffallen (z. B. auf die planparallelen Flächen von Absorptionsgefäßen); dann vereinfacht sich die allgemeine FRESNELSche Formel zu

$$\frac{J_r}{J_a} = \left(\frac{\frac{n_m}{n_a} - 1}{\frac{n_m}{n_a} + 1} \right)^2.$$

Daraus folgt für die in das zweite Medium eindringende Strahlung

$$J_0 = J_a - J_r = J_a \left(1 - \left(\frac{\frac{n_m}{n_a} - 1}{\frac{n_m}{n_a} + 1} \right)^2 \right).$$

Die Reflexionsverluste müssen streng genommen für jeden Übergang des Lichtes aus einem in ein anderes Medium berechnet werden, sie fallen aber nur dann ins Gewicht, wenn n_m und n_a wesentlich verschieden sind. Für den Übergang Luft ($n_a = 1$) \rightarrow Glas ($n_m \sim 1,5$) ist z. B. bei senkrechtem Einfall das Verhältnis $\frac{J_r}{J_a} = \frac{1}{25}$, in das Glas treten also nur $\frac{24}{25}$ der auffallenden Intensität ein. Der Reflexionsverlust beim Übergang Medium 1 \rightarrow Medium 2 und senkrechtem Einfall ist derselbe wie beim Übergang Medium 2 \rightarrow Medium 1.

B. Das Lichtmengengesetz von van 't Hoff

BUNSEN und ROSCOE¹ leiteten aus ihren Untersuchungen am Chlorknallgas die Regel ab, daß für den photochemischen Umsatz das Produkt aus Beleuchtungsintensität J und Zeitdauer t der Belichtung maßgebend ist. Der photochemische

¹ Pogg. Ann. 117, 536 (1862).

Effekt soll also derselbe sein, wenn man t_1 sec lang die Beleuchtungsintensität J_1 oder t_2 sec die Intensität J_2 anwendet, wenn nur

$$J_1 \cdot t_1 = J_2 \cdot t_2$$

ist. Bei der Chlorwasserstoffbildung aus reinen Ausgangsgasen ist dieses Gesetz wenigstens in den Anfangsstadien der Reaktion gut erfüllt, wie viele spätere Beobachtungen zeigten. Jedoch wurden bei anderen Reaktionen erhebliche Abweichungen beobachtet. Diese können verschiedene Ursachen haben.

Ist die Absorption des Systems stark und verschwindet der lichtabsorbierende Bestandteil während der Reaktion in merklicher Menge, so muß bei gleichbleibender Beleuchtungsintensität die Absorption abnehmen, aber gerade auf die absorbierte Lichtmenge kommt es nach dem GROTHUS-DRAPERSchen Gesetz an. Man muß daher den Umsatz nicht wie BUNSEN und ROSCOE mit der auffallenden, sondern mit der absorbierten Lichtmenge vergleichen. Diese Folgerung zog zuerst VAN 'T HOFF,¹ der die Vermutung aussprach, daß die gesamte während der Bestrahlung absorbierte Lichtmenge den chemischen Umsatz bestimmt. Dieses VAN 'T HOFFsche Lichtmengengesetz ist in einer weit größeren Anzahl von Fällen gültig als das BUNSEN-ROSCOE'sche Gesetz. So konnte z. B. festgestellt werden, daß für das Ausbleichen dünner Farbstoff-Kollodiumhautchen² das VAN 'T HOFFsche Gesetz streng gilt, während wegen des Verschwindens des lichtabsorbierenden Farbstoffes bei der Reaktion das BUNSEN und ROSCOE'sche Gesetz nicht richtig sein kann. Aber auch das VAN 'T HOFFsche Gesetz gilt nicht bei allen photochemischen Reaktionen. Die Abweichungen wurden erst verstandlich, als man erkannt hatte, daß in einem absorbierenden Stoffe nicht, wie man nach der klassischen Theorie annehmen konnte, alle Moleküle am Absorptionsvorgang gleichmäßig beteiligt sind, sondern nur einzelne ausgezeichnete. Die Anzahl dieser wenigen vom Licht während einer gewissen Bestrahlungszeit „beanspruchten“ Moleküle ist zwar der absorbierten Lichtmenge proportional, aber es hängt ganz von dem Mechanismus der Reaktion ab, ob dies auch für den beobachteten chemischen Umsatz gilt (s. Kap IV, Abschn C) So ist die photochemische Bromwasserstoffbildung

proportional $\sqrt{\text{abs Lichtintens}}$ und die Kohlensäureassimilation in der Pflanze hängt in komplizierterer Weise von der Lichtintensität ab.³ Die auffallendste Abweichung vom VAN 'T HOFFschen Gesetz ergab die Untersuchung der Schwarzung der photographischen Platte (Abb. 1). Nach SCHWARZSCHILD ist die Schwarzung proportional $J \cdot t^p$, wobei p eine Konstante ist, die sowohl vom Plattenmaterial, als auch von der benutzten Lichtfarbe abhängt⁴ (p ist stets kleiner als 1) Nach dem SCHWARZSCHILD'schen Gesetz ist also die Größe des chemischen Umsatzes davon abhängig, wie schnell die Lichtenergie zugeführt wird, und zwar in dem Sinne, daß eine Lichtenergie um so wirksamer ist, nicht — wie man erwarten sollte — je langsamer, sondern je rascher sie zugeführt wird. Hier, wie bei der photochemischen Bromwasserstoffbildung und vielen anderen Reaktionen, ist die Ursache der Abweichung vom VAN 'T HOFFschen Gesetz in dem

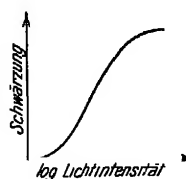


Abb. 1. Schwärzungskurve der photographischen Platte

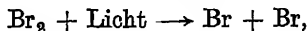
¹ Sitz Ber Akad Wiss Berlin 1904, S 805.

² LAZAREFF, Ann d Phys 24, 661 (1907), 37, 812 (1911); ZS. f phys Chem 120, 58 (1926).

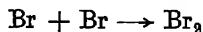
³ Siehe zum Beispiel O WARBURG und NEGELEIN, ZS f. phys Chem 102, 235 (1922), 106, 191 (1923)

⁴ P KOCH, Ann. d Phys. (4) 30, 841 (1909).

Mechanismus der Reaktion zu suchen. An den Vorgang der Lichtabsorption knüpfen vom Licht unabhängige Folgereaktionen an, deren jede einzelne eine gewisse Zeit gebraucht. Bei der Bromwasserstoffbildung insbesondere ist die Abweichung vom Lichtmengengesetz leicht verständlich. Nimmt man an, daß das Brommolekül durch das Licht gespalten wird,



und daß diese Bromatome nicht nur einzeln reagieren, sondern sich auch unter Umständen wieder zu einem Brommolekül vereinigen können, so ist die Anzahl der durch das Licht gebildeten Atome $+\frac{\Delta [\text{Br}]}{\Delta t}$ proportional der in der Zeit Δt absorbierten Lichtenergie J_{abs} , andererseits ist die Anzahl der durch Zusammentreten zum Molekül nach der Gleichung



in der Zeit Δt verschwindenden Br-Atome gleich $-\frac{\Delta [\text{Br}]}{\Delta t} = k_1 \cdot [\text{Br}]^2$. Im stationären Zustand, wenn die Bildungsgeschwindigkeit der Bromatome gleich der Anzahl der in der Zeit Δt verschwindenden Atome, also $+\frac{\Delta [\text{Br}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [\text{Br}]}{\Delta t}$ ist,¹ ergibt sich daraus die dann vorhandene und für die chemische Reaktion maßgebende Anzahl der Bromatome²

$$[\text{Br}] = k_2 \cdot \sqrt{J_{\text{abs}}}.$$

Auf ähnlichem Wege lassen sich andere Abweichungen vom Lichtmengengesetz erklären, eine widerspruchsfreie Deutung des SCHWARZSCHILD'schen Gesetzes ist aber bisher noch nicht gelungen.³

C. Arbeitsmethoden der Photochemie

1. Lichtquellen. Ultrarotes Gebiet. Im ultraroten Gebiete benutzt man ausgeblendete Bezirke intensiver kontinuierlicher Spektren, etwa das des Kohlelichtbogens, des AUER-Lichtes, der NERNST-Lampe usw. Die gesamte Strahlungsemission dieser „Temperaturstrahler“ ist einer gewissen, für jeden Körper charakteristischen Potenz seiner absoluten Temperatur proportional. Für den absolut schwarzen Körper ist die Gesamtstrahlung S nach STEFFAN und BOLZMANN der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional:

$$S = \sigma \cdot T^4 \quad (\sigma = 5,76 \times 10^{-12} \pm 0,07 \text{ Watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-2}).$$

Die Wellenlangen λ_{max} größter Intensität der Emissionsspektren sind ebenfalls durch die Temperatur bedingt und zwar gilt für den absolut schwarzen Körper das WIEN'sche Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = 0,287 \text{ cm grad},$$

woraus man λ in Zentimetern errechnen kann, wenn man für T die absolute Temperatur einsetzt. Um auch für nichtschwarze Körper von der Temperatur T die Werte für λ_{max} zu finden, gibt man diejenige Temperatur T^* an, die der schwarze

¹ Diese Bedingung ist sicher erfüllt, sonst würde ja die Atomkonzentration und damit der Druck im Reaktionsgefäß bei fortgesetzter Belichtung von Bromdampf ständig steigen, was nicht beobachtet wird.

² $[\]$ bezeichnet wie üblich die Konzentration eines Stoffes.

³ Es sei aber bemerkt, daß für die Wirkung sehr kurzwelligen Lichtes auf die photographische Platte nicht das Gesetz von SCHWARZSCHILD, sondern das von BUNSEN-ROSCOE gilt: für Röntgenstrahlen ist die Wirkung nicht proportional $J \cdot t$, sondern proportional $J \cdot t$. Vergleiche jedoch die Arbeit von BOUWERS, ZS. f. Phys. 14, 374 (1923).

Körper haben mußte, wenn er Strahlung derselben Intensität aussenden würde. T^* ist die schwarze Temperatur. Die Energieverteilung auf die einzelnen Wellenlängen des von einem Temperaturstrahler emittierten Spektrums ist aus der PLANCKSchen Strahlungsformel berechenbar. Der schwarze Körper von der Temperatur T^0 emittiert den Wellenlängenbereich λ bis $\lambda + d\lambda$ mit der Energie $E d\lambda$, wobei

$$E_{\lambda, T} = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot \left(e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1}.$$

(Für hohe Temperaturen und kurze Wellenlängen erhält man daraus das WIENSche Strahlungsgesetz $E_{\lambda, T} = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$). Die Konstanten haben die Werte $c_1 = 0,88 \cdot 10^{-12} \text{ cal cm}^2/\text{sec}$ und $c_2 = 1,43$, wenn λ in Zentimetern gemessen wird.

Die Wellenlängen λ_{\max} größter Intensität einiger Strahler betragen nach LUMMER und PRINGSHEIM¹ beim Kohlebogen (schw. Temperatur 3750° abs.) 0,7 μ , beim AUER-Licht (schw. Temp. 2200° abs.) 1,2 μ . Die Energieverteilungskurven des NERNST-Stift- und AUER-Lichtspektrums zeigen außer der durch die Temperatur bedingten Verteilung noch selektive Maxima. So emittiert ein 200-Volt-NERNST-Brenner im Ultrarot bei einer Belastung von 19 Watt eine Bande, deren Maximum bei 1,45 μ liegt und die sich bei einer Erhöhung der Belastung auf 102,5 Watt bis 1,32 μ verschiebt. Im langwelligen Ultrarot liegt ein selektives Maximum bei etwa 5,5 μ .² Als weitere Strahlungsquelle kommt außer dem Lichtbogen der Alkalien und Erdalkalien und der Heliumlampe, die hauptsächlich die Linien $\lambda = 587,58, 728,18, 1083,04, 2058,2 \mu\mu$ emittiert, noch die Quecksilberquarzlampe in Betracht, die im kurzwelligen Ultrarot die Linie $\lambda = 970 \mu\mu$ aussendet. Die genannten Wellenlängen des Heliums und Quecksilbers eignen sich überdies als Eichwellenlängen.³

2. Lichtquellen mit kontinuierlichem sichtbarem Spektrum. Für photochemische Zwecke ungleich wichtiger sind Strahlungsquellen für das sichtbare und ultraviolette Licht.⁴ Unter den sichtbaren Licht aussendenden kontinuierlichen Strahlern steht der Kohlelichtbogen mit einem Strahlungsmaximum bei $\lambda = 720 \mu\mu$ an erster Stelle. Sind die Kohlen einer Gleichstromlampe senkrecht übereinander so angeordnet, daß die positive oben steht, so liegt das Maximum der Lichtintensität etwa 60 bis 65° nach unten gegen die Horizontalebene geneigt. Während bei den Reinkohlebogenlampen der Lichtbogen selbst kaum an der Lichtabgabe beteiligt ist (nur 5% der Gesamtstrahlung; 85% rühren von der positiven, 10% von der negativen Kohle her), spielen bei Verwendung von Effektkohlen (Flammenbogenlampen) im Lichtbogen verdampfende und stark leuchtende Metallsalzdämpfe eine wichtige Rolle. Die Lichtverteilung ist hier so, daß auf den Bogen selbst 25%, auf die positive Kohle 45% und auf die negative 30% der gesamten sichtbaren Strahlung kommen.

Der eigentliche Bogen emittiert ein diskontinuierliches Spektrum. Das kontinuierliche Spektrum des positiven Kraters reicht bis ins ultraviolette Gebiet, wird aber hier sehr schwach. Vermittelt Einschnüren der positiven Saule des Lichtbogens durch ein mit Wasser überstromtes Metalldiaphragma und Belastung der eingeschnürten Stelle mit Stromdichten von mehr als 100 Amp/mm² konnten GERDIEN und LOTZ⁵ eine kontinuierliche Emission des Lichtbogens

¹ Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 1, 230 (1899) und 3, 36 (1901).

² W. W. COBLENTZ, Public. of the Carnegie Inst. Washington 1908, S. 81 bis 87.

³ F. PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) 41, 670 (1913).

⁴ L. BLOCH, Lichttechnik, Berlin 1921.

⁵ ZS. f. techn. Physik 4, 157 (1923).

erhalten, die diejenige des positiven Kraters der Reinkohlebogenlampe um das Zwei- bis Fünffache übertraf. Außerdem traten im emittierten Licht die Wasserstofflinien $H_\alpha = 656$, $H_\beta = 486$, $H_\gamma = 434 \mu\mu$ in Flächenhelligkeiten auf, die zwanzig- bis fünfzigmal so groß waren als die des positiven Kraters der Reinkohlebogenlampe.

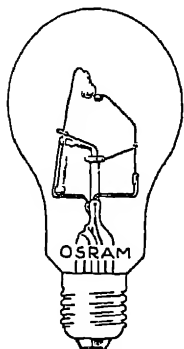


Abb. 2. Wolfram-bogenlampe für Gleichstrom

Brennt ein Reinkohlebogen in Luft, so ist die Helligkeit des positiven Kraters fast unabhängig von der Stromdichte von der Größe 180 HK/mm^2 . Verwendet man Effektkohlen, so kann man, wie GEHLHOFF¹ zeigte, durch hohe Strombelastung auf über 1000 HK/mm^2 kommen.

Als Strahlungsquelle mit sichtbarem, kontinuierlichem Spektrum eignen sich die Wolfram-bogenlampen,² vor allem dann, wenn man eine punktförmige Lichtquelle großer Flächenhelligkeit wünscht. Die Lampen bestehen im wesentlichen aus einer mit einem indifferenten Gas gefüllten Glasglocke, in deren Innerem ein Lichtbogen zwischen Wolframelektroden brennt. Durch die Erhitzung werden die Wolframelektroden zur Lichtausstrahlung gebracht. Die spektrale Energieverteilung unterscheidet sich demnach nicht von derjenigen der Wolframdrahtlampen derselben Temperatur, die in Tabelle 3 angegeben ist.

Es werden Lampen für Gleichstrom und für Wechselstrom gebaut. Die neuesten Gleichstromlampen (Abb. 2) (mit Stickstofffüllung) haben als Anode eine Wolframhalbkugel (nur bei dem kleinsten Typ eine Kugel), die beim Einschalten federnd an der Kathode liegt. Bei Stromdurchgang erwärmt sich ein im Anodenstiel eingesetzter Bimetall-Streifen. Dadurch hebt sich die Anode von der Kathode ab und zieht einen Lichtbogen. Die Flächenhelligkeit der Anode (der eigentlichen Lichtquelle) beträgt etwa 15 HK pro mm^2 . Es gibt Lampen für Gleichspannungen von 100 Volt aufwärts und Stromstärken von 2 Amp., 4 Amp. und 7,5 Amp. mit Kerzenstärken von 150, 300 bzw. 1000 HK. Zu jeder Lampe gehört ein entsprechender Vorschaltwiderstand, der mit ihr in Serie geschaltet wird.³ Die Klemmenspannung beträgt 55 Volt, die Lebensdauer etwa 400 Stunden. Auf richtige Polung ist zu achten.

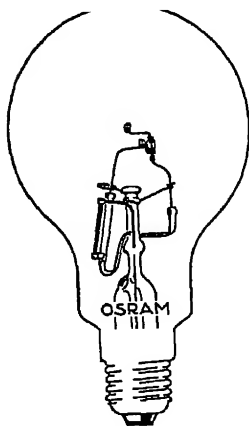


Abb. 3. Wolfram-bogenlampe für Wechselstrom

Die Wechselstromlampe (Abb. 3) wird neuerdings, wie die Gleichstromlampe, mit Berührungszündung gebaut. Sie enthält zwei Hauptelektroden, die beide als Lichtquelle dienen können, und eine Hilfselektrode, gegen die im Ruhezustand eine der beiden Hauptelektroden unter Federdruck liegt. Nach dem Einschalten erwärmt sich, wie bei der Gleichstromlampe, ein Bimetallstreifen, der die Hauptelektrode von der Hilfselektrode abzieht, der sich dadurch bildende Lichtbogen springt dann auf die andere Hauptelektrode über.

¹ ZS. f. techn. Physik 1, 47 (1920), 4, 138 (1923).

² Licht und Lampe, 1923, H. 26, S. 1. Die Lampen werden von der OSRAM-Gesellschaft hergestellt.

³ Passende Konstantanwiderstände, die in einer mit Wasserstoff gefüllten Glühlampenglocke eingeschlossen sind, werden von der OSRAM-Gesellschaft geliefert.

Derartige Lampen werden für Stromstärken von 2 Amp., 4 Amp. und 7,5 Amp. mit den Kerzenstärken 100 HK, 200 HK und 450 HK hergestellt.

Unter den Glühlampen sind am gebräuchlichsten die Wolframvakuum- und Wolframgasfüllungslampe. Die Kohlefadenlampe, die fast kaum mehr Verwendung findet, brennt mit rotgelbem Licht, entsprechend einer schwarzen Temperatur von rund 1760 bis 1790° bei einem Wattverbrauch von 3,5 bis 4 W/HK. Die Lichtausbeute im sichtbaren Gebiet ist bei der Wolframvakuumlampe (Osram, Wotan, AEG-Metalldrahtlampe und Siriuslampe, letztere mit Einkristalldraht) wesentlich größer. Die Faden-temperatur (schw. Temp.) ist 1910 bis 1970°, der spezifische Verbrauch zirka 1,0 W/HK. Bei den Osramlampen ist der Metalldraht auf der Mantelfläche eines Zylinders ziemlich gleichmäßig verteilt, und die hierdurch bedingte räumliche Lichtverteilung ist ungefähr so, daß in horizontaler Richtung etwa drei- bis viermal soviel Licht ausgestrahlt wird wie in vertikaler. Bei einem anderen Typ, bei dem ein spiralförmig aufgewickelter Leuchtdraht glüht, ist das bei normalen Lampen in der Horizontalebene vorhandene Maximum zugunsten der Lichtstärke in der Achsenrichtung verringert. Die höchsten, mittelst Glühlampen erreichten Lichtstärken im sichtbaren Gebiet erhält man mit den Wolframgasfüllungslampen, bei denen ein Wolframfaden in einer Atmosphäre indifferenten Gase (Ar und N₂) glüht. Die dadurch verminderte Neigung des Drahtes zum Zerstauben erlaubt eine Temperatursteigerung auf 2500° C, während der spezifische Verbrauch dieser Lampen bei Lichtstärken von 18 bis 2500 HK auf 1,39 bis 0,58 W/HK sinkt. Die großen erreichbaren Lichtstärken machen die gasgefüllten Lampen (Nitra-, Azo-, Osram-Azola-, Halbwattlampen) für photochemische Zwecke besonders geeignet. Über die Energieverteilung im Gebiete der sichtbaren Strahlung für verschiedene kontinuierliche Strahler vgl. Tabelle 3. Für alle Lichtquellen ist der Wert bei 0,59 μ gleich 100 gesetzt.

Tabelle 3

Relative Energieverteilung im Gebiete der sichtbaren Strahlung für verschiedene Lichtquellen nach HYDE, IVES, CADY und LUCKIESH (M. LUCKIESH, Color and its applications 1915, S. 21)

Wellenlänge in μ	Lichtquelle								
	Schwarzer Körper bei 5000° abs. (Mittags-sonne)	Zerstreutes Tageslicht (blauer Himmel)	HEFNER- Lampe	Kohlefaden- glühlampe bei 2,8 W/HK	Acetylen- lampe	Wolfram- drahtlampe bei 1,13 W/HK	Gasgefüllte Wolfram- lampe bei 0,45 W/HK	Offener Gleichstrom- lichtbogen	AUER- Glühstrumpf
0,41	72	177	1,9	4	5,5	—	16,5	—	—
0,43	79	185	3,5	7	9,6	—	22,5	21,8	—
0,45	84,3	187	6	12	15	16,7	30	29	17,5
0,47	91	180	10,5	18	21,9	23,5	38	37	26,4
0,49	92,5	162	16,3	25,5	30,3	32,7	47	45,4	38,3
0,51	96	146	25,5	34,5	40	42,6	56,5	55	51
0,53	98	132	37,5	47	52	54,0	67	65,5	64
0,55	99	120	53,2	62	66,5	68,6	78	76	78
0,57	100	108	71,5	79	82	83,4	88	88	90
0,59	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0,61	100	93	130	123	118	117	117	113,5	107
0,63	98,5	87	168	148	139	136	121,5	127	111
0,65	97,1	82	210	176	160	157	131	142	114
0,67	95,5	77	260	204	182	179	140	156	119
0,69	93,5	72,5	320	234	205	202	147,5	170	120

Über die Änderung von Fadentemperatur, Kerzenstarke und spezifischem Verbrauch bei Änderung der Belastung einer Wolframvakuumlampe (ungefähre Fadentemperatur 2000°) gibt die Tabelle 4 Auskunft.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Fadentemperatur, der Kerzenstarke, des spezifischen Verbrauchs und der Lebensdauer einer Wolframvakuumlampe von der Belastung

Ein Prozent Erhöhung der	bewirkt Änderung in Prozent			
	der Faden- temperatur	der Kerzen- stärke	des spezif. Verbrauchs	der Lebens- dauer
Voltzahl	+ 0,34	+ 3,6	+ 2,1	— 14
Ampèrezahl	+ 0,55	+ 5,9	+ 3,3	— 22
Wattzahl	+ 0,21	+ 2,2	+ 1,3	— 8

3. Lichtquellen mit kontinuierlichem ultraviolettem Spektrum. Eine bedeutend weiter ins Ultraviolett reichende Strahlung als die der oben beschriebenen Glühlampen erhält man mit der von GEHLHOFF¹ konstruierten Tantalbandlampe. Sie ist besonders zu Absorptionsmessungen im Ultraviolett geeignet — neben den später zu besprechenden Quarzquecksilberlampen und den Metallfunken — und besitzt vor diesen den Vorzug konstanter Lichtintensität.² Die Tantalbandlampe besteht aus einer Glaskugel von etwa 10 cm Durchmesser mit einem Tantalband als Glühkörper. Der Nachteil der niedrigeren Temperatur gegenüber der Wolframspiraldrahtlampe wird durch die größere strahlende Oberfläche kompensiert, außerdem hat die Bandform den Vorteil der guten Abbildungsmöglichkeit auf den Spalt des Spektrographen. Um der Gefahr des Zerstaubens zu entgehen, wird die Lampe mit Stickstoff oder Argon gefüllt. Die Kugel hat einen Tubus, auf den eine etwa 2 mm starke Quarzplatte aufgeklippt ist. Ohne allzulange Expositionszeit erhält man im Spektrographen das Ultraviolett bis 220 μ . Für besondere Zwecke kann man als Fenster eine Quarzlinse wählen, in deren einfacher oder doppelter Brennweite der Leuchtkörper steht. Die Konstanz der Lampe ist nach kurzer Alterung ausgezeichnet, die Lebensdauer natürlich von der Belastung abhängig. Die Energie kann je nach den Abmessungen des Glühkörpers ziemlich beträchtlich gesteigert werden. Für gewöhnliche Absorptionsmessungen genügt ein Tantalband von 2 bis 3 mm Breite und 25 mm Länge; der Stromverbrauch beträgt dann je nach der Belastung bis 20 Amp. bei 6 bis 8 Volt.

Ein für Absorptionsmessungen brauchbares kontinuierliches, ultraviolettes Spektrum erhält man auch, wenn man einen kondensierten Al-Funken unter Wasser überspringen läßt. V. HENRI³ betrieb einen Funkeninduktor mit 110 Volt, 10 Amp und 120 Unterbrechungen pro Sekunde. Die Schaltung geht aus Abb 4 hervor. C_1 und C_2 sind zwei Kondensatoren von je $\frac{1}{100}$ Mikrofarad, E eine variable Funkenstrecke, S eine Selbstinduktion aus etwa 20 Windungen von 10 cm Durchmesser aus dickem Kupferdraht, a und b sind die 3 bis 4 mm dicken Aluminiumelektroden, die in eine Kuvette mit fließendem, destilliertem Wasser tauchen, die vorn ein Quarzfenster hat. Der Funke ist sehr kraftig und nach 2 bis 3 Minuten Expositionszeit wurde im Spektro-

¹ ZS. f. techn. Physik 1, 224 (1920)

² Zu beziehen von der Optischen Anstalt C P GOERZ, A. G., Abt Schemweizerbau, in Leutzsch bei Leipzig.

³ Etudes de Photochimie, Paris 1919, S 9 und Phys. Z. S. 14, 516 (1913).

meter schon ein kontinuierliches Spektrum bis 210μ erhalten. Mit längerer Belichtungszeit gelang es, Absorptionsspektren bis $193,5\mu$ zu photographieren

F. SCHMIDT¹ benutzte eine Aluminiumfunkenstrecke unter Wasser, die aus Abb. 5 ersichtlich ist. In einem würfelförmigen Messinggefäß von 7 cm Kantenlänge und 0,2 cm Wandstärke waren rechts und links zwei kreisförmige Öffnungen von 1,5 cm Radius gelassen. In jede derselben konnte ein in einer Messinghülse festsitzender Hartgummiklotz eingeschraubt werden. Der Hartgummiklotz

war durchbohrt und mit einer eingeschraubten Messingrohre versehen, die im Innern wiederum ein Schraubengewinde enthielt, in das die Aluminiuelektrode von 0,6 cm Durchmesser eingeschraubt werden konnte. Eine auf die äußere Messinghülse des seitlichen Ansatzes aufgeschraubte Kappe verhinderte ein Rutschen des Hartgummiklotzes nach außen. Die Funkenlänge betrug 2 bis 3 mm maximal. Das Funkengefäß hatte vorn und hinten je eine Öffnung, die vordere war durch eine gummigedichtete Quarzplatte, die hintere durch eine Glasplatte verschlossen. Letztere diente zur Beobachtung der Funkenstrecke und der Trübung des Wassers, das oben durch ein Messingrohr ein- und unten ausströmte. Eine hinter die Wasserfunkenstrecke geschaltete Luftfunkenstrecke war für die Regelmäßigkeit des Überganges des Wasserfunkens unbedingt erforderlich. Die Entladung im Wasser konnte ohne Unterbrechung bis zu zehn Minuten Dauer unterhalten werden.

Z. BAY und W. STEINER² beschrieben ein Wasserstoffentladungsrohr, das für Absorptionsversuche im Ultraviolett geeignet ist. Bei Dauerbelastung bis zu 500mA liefert dieses Rohr das kontinuierliche Wasserstoffspektrum, das sich mit relativ großer Intensität weit ins SCHUMANN-Gebiet hinein erstreckt. Nach E. GEHRCKE und E. LAU³ ist das Gebiet zwischen 330 und 195μ frei von irgendwelchen Strukturen. Eine einfache Ausführungsform zeigt Abb. 6. Den mittleren Teil des Rohres bildet ein innen versilbertes Porzellanrohr p , das mit Hilfe von Aluminiumdiaphragmen d in der Mitte des äußeren Glasrohres

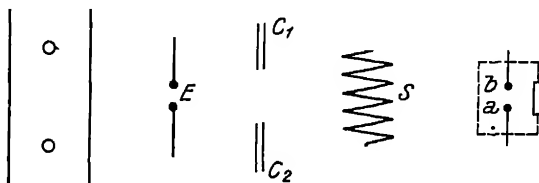


Abb. 4. Unterwasserfunken nach V. HENRI. C_1 und C_2 Kondensatoren von je $\frac{1}{100}$ Mikrofarad, E variable Funkenstrecke, S Selbstinduktion aus 20 Windungen dicken Kupferdrahts, Windungsdurchmesser 10 cm, a und b in destilliertes, fließendes Wasser tauchende 3 bis 4 mm dicke Al-Elektroden

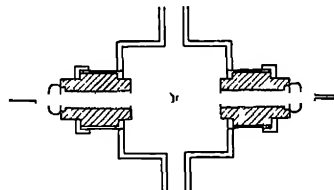


Abb. 5. Unterwasserfunkenstrecke nach F. SCHMIDT

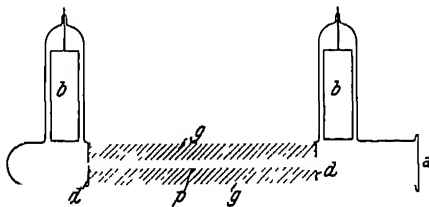


Abb. 6. Wasserstoffentladungsrohr zur Erzeugung eines kontinuierlichen ultravioletten Spektrums, b , b Aluminiumhohlelektroden, d , d Aluminiumdiaphragmen, p innen versilbertes Porzellanrohr, g Glaswolle, a Quarzfenster

¹ Ann d. Phys. (4) 63, 272 (1920)

² Zs. f. Phys. 45, 337 (1927)

³ Ann d. Phys. 76, 673 (1925)

befestigt ist. Die aus Aluminiumblech gefertigten Elektroden *b* sind Hohlzylinder, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Um die Entladungen außerhalb des Porzellanrohres zu beseitigen, wurde der Zwischenraum zwischen Glas und Porzellanrohr mit Glaswolle *g* ausgefüllt. Die dadurch entstehenden Raumladungen verhindern vollkommen Entladungen im Zwischenraum. Das Rohr von etwa 50 mm Durchmesser war aus gewöhnlichem Glas. Das Porzellanrohr hatte einen inneren Durchmesser von 8 mm und eine Länge von 56 cm. Die Strahlung tritt aus dem Porzellanrohr langs der Achse durch ein bei *a* aufgekittetes Quarzfenster heraus. Bei dauernder Belastung mit 500 mA (bei dieser Belastung ist ein tagelanger Betrieb möglich) kommt das Porzellanrohr

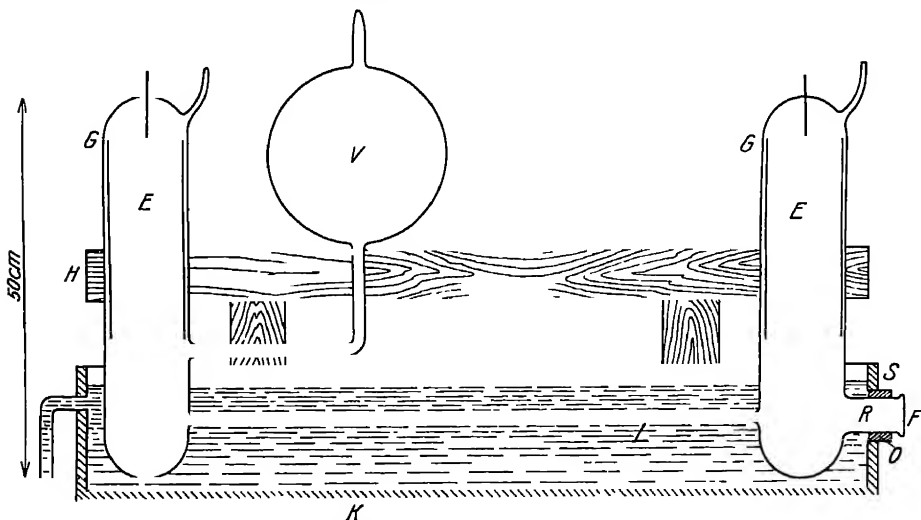


Abb. 7 Wasserstoffentladungsrohr zur Erzeugung eines kontinuierlichen ultravioletten Spektrums
E, *E* Aluminiumhohlelektroden, *V* Wasserstoffvorratsgefäß, *F* Quarzfenster, *L* innen versilbertes Glasrohr

zur Rotglut, während das äußere Glasrohr nur mäßig erwärmt wird. Wegen der Erwärmung des Rohres muß das aufgekittete Quarzfenster vom Ende des Leuchtrohrs etwa 15 cm entfernt sein.

Eine andere Konstruktion (Abb. 7) mit Wasserkühlung vermeidet diesen Nachteil. Bei ihr kann die Quarzabschlußplatte *F* sehr dicht an das Ende des innen versilberten, 60 cm langen Leuchtrohrs *L* von 5 mm lichter Weite herangebracht werden. Dadurch wird das austretende Lichtbündel an einer Stelle entnommen, wo es noch wenig divergiert, was besonders bei langen Absorptionswegen wichtig ist. An das eigentliche Entladungsrohr sind die beiden Elektrodengefäße *G* von etwa 50 mm Durchmesser angesetzt. Die Elektroden sind Hohlzylinder aus Aluminiumblech, die zur Einschmelzstelle hin geschlossen sind. Ihr Abstand von der Glaswand beträgt höchstens 1 mm. Das eine Elektrodengefäß ist mit einer etwa 5 Liter fassenden Vorratskugel *V* verbunden. Das Rohr *R* für die austretende Strahlung hat einen Durchmesser von 3 cm und ist 5 cm lang. Der ganze Apparat wird mit Schellen an einer horizontalen Holzleiste *H* befestigt und in einen mit Zinkblech ausgekleideten Holzkasten *K* eingeführt, der an einer Vorderwand eine mit einem kurzen Zinkrohr versehene Öffnung *O* zur Durchfuhrung des Fensters *F* besitzt. Das Rohr *R* ist im Zinkrohr des Kastens durch einen Kork *S*, der mit Picein gedichtet ist, befestigt. Durch den Kasten strömt während des Betriebes ständig Wasser.

Das Rohr wird mit Wasserstoff von 1 bis 2 mm Hg-Druck durch Zuführungsrohre an den Elektrodengefäßen gefüllt und dann abgeschmolzen. Es ist bei genügender vorhergehender Reinigung viele hundert Stunden betriebsfähig. Am schnellsten läßt sich die Reinigung durch Entladungen in langsam strömenden Wasserstoff bei höheren Strombelastungen erreichen. Die anfangs im Spektrum des Rohres stark auftretenden CO- und OH-Banden verschwinden nach wenigen Tagen völlig. Die Hg-Linien sind nur schwer zum Verschwinden zu bringen. Man kann sie aber gut als Eichlinien benutzen. Der Betrieb der Rohre erfolgt

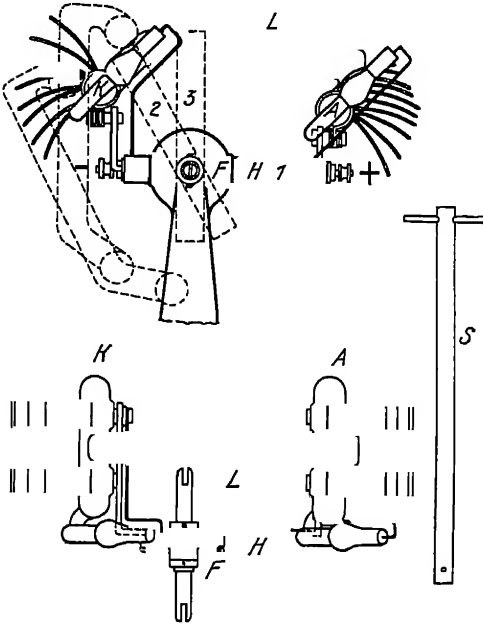


Abb 8. Quarzquecksilberlampe für horizontale und vertikale Brennlage A Anode, K Kathode, S Schlüssel zum Klippen der Lampe beim Zünden, L Leuchtröhre

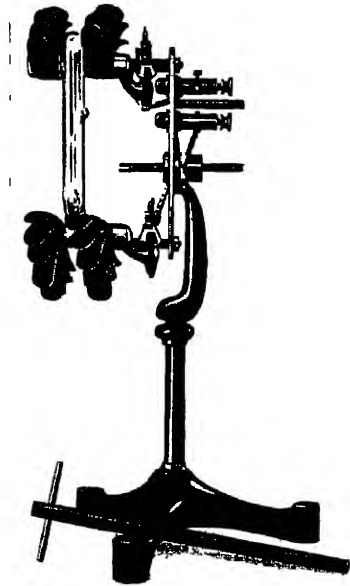


Abb. 9. Quarzquecksilberlampe für horizontale und vertikale Brennlage Gleichstromlampe

mit Wechselstrom, der durch einen 3 KW-Transformator von 110 auf 5000 Volt transformiert wird. Die am Rohre liegende Spannung variiert je nach dem Druck zwischen 1500 und 3000 Volt.

4. Quecksilberbogenlampen. Genügt die Strahlungsenergie der Tantalbandlampe im Sichtbaren, um hier auch bei spektraler Zerlegung photochemische Vorgänge zu ermöglichen, so ist ihre ultraviolette Strahlungsenergie zu diesem Zweck nicht groß genug. Hier bedient man sich in den meisten Fällen des Quecksilberlichtbogens, der sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektrum eine Reihe sehr intensiver Linien aussendet, vor allem 254, 313, 366, 405, 407, 436, 546, 577, 579 $\mu\mu$. Quecksilberlampen sind in den verschiedensten Ausführungsformen im Handel. Je nachdem sie das Ultraviolett bis etwa 200, 300 oder 320 $\mu\mu$ emittieren sollen, werden sie aus Quarzglas, Uviolglas oder gewöhnlichem Glas hergestellt.

Von der Firma W C HERAEUS (Hanau) werden Quecksilberlampen aus Quarzglas in den verschiedensten Größen gebaut. Abb 8 und 9 zeigen eine solche Lampe für 220 Volt und 3,5 Amp. Das Anodengefaß A ist mit dem Kathodenraum K durch das Leuchtröhre L verbunden. Anoden- und Kathodengefaß sind

verschieden groß und ungleich geformt; dadurch ist erreicht, daß die Wärmeabgabe nach außen ungefähr im Verhältnis der entwickelten Warmemengen steht (die an beiden Elektroden verschieden sind), so daß an der Anode etwa dieselbe Verdampfung stattfindet wie an der Kathode. Das richtige Größenverhältnis läßt sich nicht genau herstellen; deshalb ist das Kathodengefaß nach dem Rohr *L* hin zunehmend verengt. Dadurch wird erreicht, daß die an der

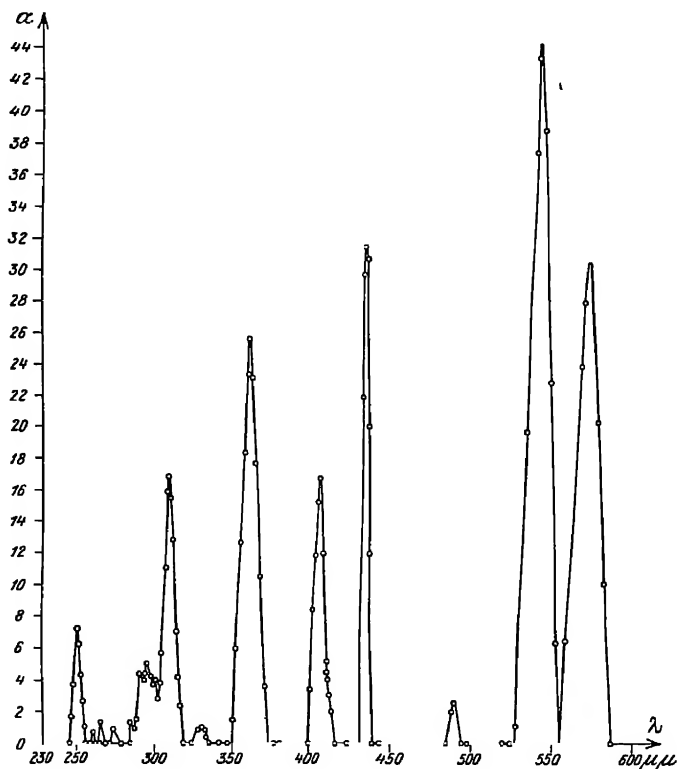


Abb 10 Relative Energieverteilung der Strahlung einer Quarz-quecksilberlampe. Als Abszissen sind die Wellenlängen, als Ordinaten die relativen Energien eingetragen

kleinen, in der Verengung des Gefäßes gelegenen Quecksilberoberfläche entwickelte Wärme durch Mischung des heißen Quecksilbers mit dem kalten in *K* um so schneller und vollständiger abgeführt wird, je größer die Oberfläche des Quecksilbers im verengten Teil des Gefäßes ist, d. h. je näher diese dem weiten Teil des Kathodengefäßes liegt. Je besser die Kühlung der Elektroden, um so größer ist die Stromstärke der Lampe. Durch metallische Kuhlkörper, die die Elektrodengefäße umgeben, werden daher kleinere Lampen zur Aufnahme größerer Energiemengen fähig. Durch einen starken, gegen die Polgefäße gesteigerten Luftstrom kann man die Stromstärke noch weiter steigern. Die Lampe ist auf einem Gestell befestigt. Die Zündung erfolgt so, daß man mit Hilfe des Schlüssels *S* den Hebel *H* aus der Lage 1 in die Lage 2 bringt. Hierbei fließt ein zusammenhangender Faden von *A* nach *K*. Beim Zerreißten dieses Fadens entsteht ein Lichtbogen und man bringt alsdann die Lampe wieder in die horizontale Lage 1 oder auch in die vertikale 3. Die Feder *F* dient zur Fixierung des drehbaren Teiles

Das Quarzrohr L muß vor jedem Gebrauch mit einem mit Alkohol befeuchteten Tuche gereinigt werden, da sonst die auf dem Rohre befindlichen Staubteile, Fingerabdrucke usw. in das Rohr einbrennen und die Durchsichtigkeit beeinträchtigen. Beim Zünden schaltet man — bei 220 Volt Netzspannung — etwa 28 Ohm Widerstand vor. Nach Bildung des Lichtbogens beträgt dann die Elektrodenspannung etwa 25 Volt, die Stromstärke 7 Amp. Überläßt man die Lampe sich selbst, so steigt mit der allmählichen Erwärmung des Quecksilbers infolge der Dampfdrucksteigerung die Spannung auf etwa 60 Volt, die Stromstärke sinkt auf etwa 3,5 Amp. Will man die Lampe bei niedrigerem Dampfdruck benutzen, so muß man nach der Zündung mehr Widerstand vorschalten. Will man zu höherem Dampfdruck gehen, so schaltet man allmählich Widerstand aus.

LADENBURG¹ untersuchte die relative Energieverteilung einer Quarzquecksilber-Gleichstromlampe mit der Thermosäule. Das Ergebnis ist in Abb. 10 wiedergegeben, indem als Ordinate die Skalenteile des Galvanometeraussschlages, als Abszisse die Wellenlangen aufgetragen sind. Wenn solche zahlenmäßigen Angaben auch nur relativen Wert haben, so geben sie doch einen ungefähren Überblick über die Energieverhältnisse im Spektrum der Lampe. Die Energie der beiden noch im Roten liegenden Linien bei $\lambda = 615 \mu\mu$ und $695 \mu\mu$ war zu gering, um noch nachgewiesen zu werden. Die im Ultrarot liegende Linie $\lambda = 970 \mu\mu$ gab einen Ausschlag von 15 Skalenteilen. Die bei dieser Untersuchung benutzte Klemmenspannung betrug 85 Volt, die Belastung 170 Watt.

FABRY und BUISSON² maßen die Intensitäten der einzelnen Linien bei einer Quarzlampe von HERÆUS mit 6 cm langem Rohre, 27 Volt Klemmenspannung, 3,5 Amp Stromstärke. Die Totalstrahlung (einschließlich Ultrarot) betrug 60 Einheiten. Die Intensitätsverteilung in derselben (willkürlichen) Einheit in einer Richtung senkrecht zur Rohrachse war

im Rot	0,13
$\lambda = 577$ und $579 \mu\mu$		0,49
546 $\mu\mu$..	1,00
436 $\mu\mu$		0,88
405 $\mu\mu$		0,64
Gruppe 366 $\mu\mu$		0,41
„ 313 $\mu\mu$		0,79
„ 254 $\mu\mu$.	0,32,

also eine andere, als sie LADENBURG fand. In 1 m Entfernung betrug die Strahlung der Linie 546 $\mu\mu$ in absolutem Maß für die angegebene Richtung $0,583 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm² (Totalstrahlung also $35 \cdot 10^{-5}$ Watt/cm²). Nach KUCH und RERSCHINSKY³ lassen sich die Quecksilberlinien in drei Gruppen teilen, von denen die Gruppe 546, 436, 405 $\mu\mu$ mit steigender Belastung nur schwach an Intensität zunimmt. Viel größer ist die Energiezunahme der Linien 492, 568 $\mu\mu$, am stärksten aber bei der Gruppe 691, 628, 579, 496, 435, 408 $\mu\mu$. Die Linie 253,6 $\mu\mu$ wird schon in dünnen Quecksilberdampfschichten absorbiert. Um sie in möglichster Intensität zu erhalten, muß man die Anode — z. B. durch starken Luftstrom — kühlen.

Auch für Wechselstrom werden Quarzquecksilberlampen gebaut. Abb. 11 zeigt eine solche Quarzlampe, die 550 Watt verbraucht. Sie kann nicht direkt an ein Wechselstromnetz angeschlossen werden, sondern nur unter Zwischen-

¹ Phys ZS 5, 525 (1904)

² Compt rend 152, 1838 (1911)

³ Ann d Phys 20, 536 (1906)

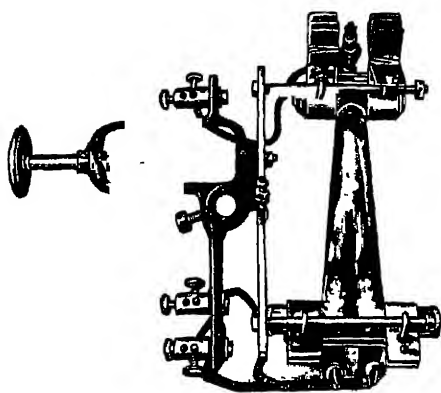


Abb 11. Quarzquecksilberlampe für Wechselstrom. Das Leuchtrohr ist gegabelt, die Lampe hat zwei Anodengefäße

schalten eines besonders konstruierten Transformators, einer Drosselspule und eines festen oder regulierbaren Widerstandes. Auch hier geschieht die Zündung durch Kippen. Ein wesentlicher Unterschied besteht gegenüber der Lampe für Gleichstrom in der Anordnung zweier Anodengefäße und der Gabelung des Leuchtrohres auf seine halbe Länge. Auf der unteren, inneren Seite des Leuchtrohres liegt eine Langsscheidewand, die das beim Zünden zurückfließende Quecksilber teilt. Die Schaltungsweise ist dieselbe wie bei den bekannten Wechselstrom-Gleichrichtern

Der Gehalt an orangegelben und roten Linien kann durch Zusätze von Na, K, Li, Rb, Ca, Sr, Ba, Cd und Bi zum Quecksilber gesteigert werden. Eine Cd-Bi-Amalgamlampe emittiert im Sichtbaren die Wellenlängen

Hg	Cd	Bi	Cd	Cd	Hg	Hg	Hg	Cd
435,8	467,8	472,2	480,0	508,6	546,1	577,0	579,1	643,9



Abb 12. Quarzquecksilberpunkt Lampe. Die linke Elektrode, die Anode, ist ein Wolframstab

In der Quarzquecksilber-Punkt Lampe von HERÆUS ist eine punktförmige Lichtquelle großer Flächenhelligkeit gegeben, die den Vorteil hat, daß sie sich leicht auf den Spalt des Spektrographen abbilden läßt. Das Lampchen (Abb. 12) besteht aus einem U-förmigen Quarzkörper, der unten mit Quecksilber gefüllt ist, das als Kathode dient. Die Anode ist ein Wolframstab. Zwischen ihm und dem Quecksilber brennt der höchstens 1 bis 2 mm lange Lichtbogen. Das U-Rohr wird mit dem einen Schenkel unter Zwischenlage von Kork eingespannt, derart, daß eine bequeme Drehung um eine Achse möglich ist, die senkrecht auf der Ebene der beiden Schenkel steht. Die Zündung geschieht durch Kippen, wobei der Strom aber nicht stärker als 4 Amp werden darf (Vorschaltwiderstand!). Nach dem Wiederaufrichten hat der Lichtbogen zunächst eine Klemmenspannung von etwa 10 Volt, die durch allmähliches Embrennen des Lampchens bei 1 bis 2 mm Lichtbogenlänge auf etwa 18 Volt gesteigert werden kann, wenn man langsam den Widerstand ausschaltet. Will man dauernd mit größter Lichtstärke arbeiten, so ist es sehr wichtig, den Vorschaltwiderstand, der dauernd wenigstens 3,5 Amp vertragen muß, so regulierbar zu haben, daß man ihn um Zehntel Ohm verändern kann. Eine Vermehrung des Vorschaltwiderstandes um derartige Beträge wird ge-

gebenenfalls die Unruhe des Lichtbogens auf ein ertragreiches Maß vermindern, was allerdings mit einer entsprechenden Einbuße an spezifischer Intensität verbunden ist. Soll der Brenner fest montiert werden, so kann man ihn auch durch

Erwärmen des senkrecht unter der Wolframanode befindlichen Quecksilbers durch eine Flamme zünden. Das durch Dampfblasenbildung in Bewegung getragene Quecksilber stellt dann den Kurzschluß her.

Soll der Quecksilberlichtbogen als Strahlungsquelle für Wellenlängen größer als etwa $300\ \mu\mu$ dienen, so kann man statt des Lampenrohres aus Quarzglas ein solches aus Uviolglas benutzen. Derartige Lampen, von SCHOTT und GEN. (Jena) hergestellt, besitzen ebenfalls zwei Quecksilberelektroden oder auch eine Quecksilberkathode und eine Metall- oder Kohleanode. Auch hier erfolgt die Zündung meist durch Kippen. Die in Abb. 13 dargestellte Lampe besteht aus einem Uviol-Glasrohr; die obere, positive Elektrode ist aus Kohle, die untere aus Platin, das mit Quecksilber bedeckt ist.

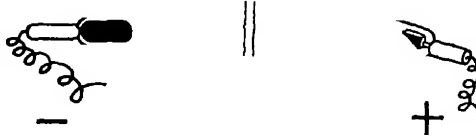


Abb 13. Uviollampe. Die Kathode, links, besteht aus Quecksilber, die Anode, rechts, aus Kohle

In den bisher besprochenen Quecksilberlampen erreicht der Dampfdruck recht beträchtliche Größen, daher ist die Ausbeute an kurzweiliger Strahlung recht gering. Die Quecksilberlampe von COHEN und BROKER (s. S. 94) vermeidet diesen Übelstand durch starke Kühlung, der Dampfdruck ist trotz großer Belastung gering.

5. Metallfunken. Bei vielen Quecksilberquarzlampen ist die ultraviolette Strahlung nicht so kraftig, daß sie auch nach spektraler Zerlegung mittels Quarzspektrographen mittlerer Lichtstärke noch so intensiv ist, um sich mit Thermosaulen leicht messen zu lassen. So verglich E. WARBURG¹ die Strahlung einer mit 3,3 Amp. und 31 Volt betriebenen Quecksilberlampe mit der eines kondensierten Zinkfunken und fand für $\lambda = 254\ \mu\mu$ die Intensität der Quecksilberstrahlung gleich 0,0011 derjenigen des Zinkfunkenlichtes. Von A. PFLUGER² wurde zuerst darauf hingewiesen, daß man in der kondensierten Funkenentladung zwischen Elektroden aus Zn, Cd, Fe, Mg usw. eine sehr intensive Lichtquelle für das Ultraviolett besitzt. Die Energie der einzelnen Linien maß er mit der Thermosauale und erhielt z. B. für die Zinkfunkenstrahlung bei $\lambda = 203\ \mu\mu$ einen Ausschlag des Galvanometers von 225 Skalenteilen, die Magnesiumstrahlung ergab bei $\lambda = 280\ \mu\mu$ in derselben Anordnung 950 Skalenteile Ausschlag. Die Apparatur bestand aus einem Induktorium (von KEISER und SCHMIDT) von etwa 25 cm Funkenlänge, betrieben mit DEFREZ-Unterbrecher, 24 Volt und 2 bis 3 Amp. Durchschnittsstromstärke im Primarkreis. Der Funkenstrecke parallel sind einige Leydener Flaschen geschaltet. Die Energie der Strahlung erreicht bei einer leicht feststellbaren Flaschenzahl ein Maximum. Die Funkenstrecke stand dicht vor dem Kollimatorschlitz des Spektrometers, die Funkenlänge betrug 2 mm.

Eine ähnliche Anordnung benutzte E. WARBURG³ bei seinen Untersuchungen. Seine Funkenstrecke betrieb er in einem Schwingungskreis durch einen Resonanztransformator nach H. BOAS, der durch die städtische Zentrale von 110 Volt Spannung und Frequenz 50 pro Sekunde gespeist wurde. Die Funkenstrecke befand sich in einer geschlossenen Kammer, eine Kollimatorlinse aus Quarz von 5,2 cm Durchmesser und 15 cm Brennweite für Natriumlicht läßt die Strahlen austreten. Zwischen Funkenstrecke und Kollimatorlinse befindet sich eine 5 mm breite Abschlußduse, die zugleich als Spalt dient. In die Kammer wird durch

¹ ZS. f. Elektrochemie 27, 133 (1921)

² Ann. d. Phys. (4) 13, 890 (1904)

³ ZS. f. Elektrochemie 27, 138 (1921)

ein Geblase Druckluft eingeführt, die durch die Düse hindurch die Aureole nach hinten zu fortblast, und dann durch ein Rohr in einen Auspufftopf gelangt. Der Funke springt zwischen Zinkelektroden (Abb. 14) über, die über 16 mm starke Kupferstangen geschoben sind. Diese gleiten in Führungen und können von außen durch ein mit Speichenrad versehenes Rechts-Linksschraubengewinde einander genahert und voneinander entfernt werden. Während des Betriebes wird mittels eines Glasrohres reguliert, welches in die Speichen des Rades eingreift. Eine Linse in der Seitenwand der Kammer bildet den Funken in 1,5facher Vergrößerung auf einer Skala ab, so daß der Abbrand der Elektroden leicht verfolgt und der Funken durch Nachregulieren konstant gehalten werden kann.



Abb. 14. Zinkelektroden

Für das äußerste Ultraviolett (bis zu $100\ \mu\mu$ und weniger) konstruierten P. LÉNARD und C. RAMSAUER¹ eine sehr intensive Lichtquelle. Sie verwandten einen etwa 6 mm langen Funken zwischen Metall-, meist Al-Elektroden. Da die emittierte Strahlungsenergie proportional der zur Entladung gebrachten Elektrizitätsmenge ist, wurde ein Induktor angefertigt,² dessen Sekundarwicklung auf größere Elektrizitätsmengen eingerichtet ist als bei den verschiedenen kauflichen Typen, die meist für geringe Elektrizitätsmengen und hohe Spannungen konstruiert sind. Die Primärspule aus dünn isoliertem Kupferdraht von 3 mm Durchmesser umschließt einen Kern aus Eisenblechlamellen von 110 cm Länge und 9 cm Durchmesser in drei Lagen zu je 330 Windungen. Die äußerste Lage ist durch eine 0,5 cm dicke Hülle isoliert. Darüber wird die viergeteilte Sekundärspule geschoben, jeder Teil von 16 cm Länge aus 1 mm dickem Kupferdraht in 32 Lagen mit je 90 Windungen gewickelt. Die Teilspulen sind voneinander durch massive Hartgummiringe getrennt und können hintereinander geschaltet werden. Als Unterbrecher wird ein Flüssigkeitsunterbrecher benutzt (60 Liter-Tonkrug mit 12 mm langen und 3 mm dicken Pt-Elektroden), der 53 Unterbrechungen pro Sekunde gibt. Primär werden 60 bis 90 Amp. bei 200 Volt verwendet. Parallel zur Funkenstrecke ist eine Kapazität von 0,1 Mikrofaraad geschaltet. Sie besteht aus FRANKLIN'schen Tafeln, Glasscheiben von 5 bis 6 mm Dicke, 100×100 cm groß mit beiderseitigen Belegungen von 90×90 cm, die zu je 5 oder 10 nebeneinander geschaltet sind. Nach Bedarf werden mehrere solcher Sätze miteinander kombiniert, so daß das Überspringen der Funken bei der gewünschten Funkenlänge (6 mm) noch eben erfolgt, die von der Sekundärspule gelieferte Elektrizitätsmenge also voll ausgenutzt wird. Dabei ergibt sich eine Schwingungszahl von rund 106 pro Sekunde, die Entladungsspannung beträgt 20000 Volt.

Da bei Entladung einer solchen Kapazität infolge der großen Elektrizitätsmenge und der Kleinheit von Widerstand und Selbstinduktion die Stromstärke große Werte annimmt (der quadratische Mittelwert der Stromstärke im Schwingungskreis betrug 50 Amp.), wird als Zuleitung mindestens 3 mm dicker Kupferdraht verwendet. Um das Abschmelzen der Elektroden zu verhindern, muß für gute Wärmeableitung gesorgt werden. Die Elektroden sind 10 mm stark, an den Enden 10 mm lang auf 77 mm abgedreht und passen in entsprechende Bohrungen starker Messingträger von 25 mm Durchmesser, in denen sie durch Schrauben festgeklemmt sind. Bis fast zur Funkenstrecke stecken sie in genau passenden Kupferrohren, welche starkwandige, mit Wasser gefüllte Kupfer-

¹ Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie 1910, 28 Abh.

² Von der Firma KLINGELFUSS in Basel.

gefäße durchsetzen. Da diese auch mit aufgeladen werden, sind die Messingtrager durch Hartgummisaulen isoliert. Infolge der großen hin- und herfließenden Elektrizitätsmengen werden in allen Metallgegenständen des Beobachtungsräumtes intensive Schwingungen erzeugt. Deshalb muß die ganze Anordnung in eine geerdete Metallhülle eingeschlossen werden. Der Abbrand beträgt bei mehrstündiger Benutzung nur 1 bis 2 mm. Die Entladung besteht aus einem kurzen, breiten, äußerst hellen, von Elektrode zu Elektrode gehenden zentralen Band, das von einem weniger hellen, kugelförmigen Mantel umgeben ist, der nach außen in einen alles umschließenden, unregelmäßig geformten Saum, die „Aureole“, übergeht.

6. Resonanzlampen. Als streng monochromatische Lichtquelle hat sich bei physikalischen Untersuchungen die Quecksilber-Resonanzlampe bewährt. Sie besteht aus einem gut evakuierten Quarzgefäß, welches nur einige Tropfen Quecksilber enthält. Wird diese „Resonanzlampe“ mit dem von einer Quecksilberlampe ausgehenden Licht, das unter anderem die Wellenlänge $253,6 \mu\mu$ enthält, bestrahlt, so wird sie selbst zu einer monochromatischen Lichtquelle, die lediglich die Linie $253,6 \mu\mu$ emittiert. Der Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur (etwa 10^{-3} mm) genügt, um die Resonanzstrahlung zu zeigen. Allerdings muß man wegen der geringen Breite des Resonanzbereiches (die DOPPLER-Breite der Linie beträgt nur $3,3 \cdot 10^{-4}$) dafür sorgen, daß die Linie $253,6 \mu\mu$ auch wirklich im erregenden Licht vorhanden ist und nicht wie bei den gewöhnlichen Quarzquecksilberlampen durch Selbstumkehr ausgelöscht ist. Um dies zu vermeiden, muß die Anode durch Anblasen eines Luftstromes gekühlt oder der Lichtbogen durch ein Magnetfeld an die Lampenwand gepreßt werden. Geringe Beimengungen von Luft bringen das Resonanzlicht zum Verschwinden.¹ Der Nutzeffekt der Quecksilberresonanzlampe ist gleich eins, d. h. die gesamte absorbierte Energie wird als Resonanzstrahlung remittiert (solange der Dampfdruck des Quecksilbers nicht zu hoch ist und keine fremden Gase beigemischt sind). Die Anordnung zeigt die schematische Abb. 15

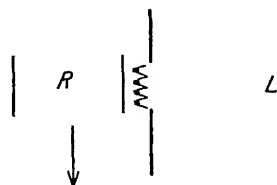


Abb. 15 Resonanzlampe.
R Lampe, L erregende Strahlung

Um von reflektierter Primärstrahlung frei zu sein, benutzt man das senkrecht zur Einstrahlungsrichtung austretende Resonanzlicht. Um das an den Quarzwänden direkt gespiegelte Licht R in eine andere Richtung zu lenken, empfiehlt WOOD, die Eintrittsfläche der erregenden Strahlung keilförmig auszubilden (s. Abb. 16)

Statt der Quecksilberresonanz bei $253,6 \mu\mu$ kann man auch die Natriumresonanzstrahlung bei $589,0/589,6 \mu\mu$ benutzen, indem man die Resonanzlampe mit sehr sorgfältig gereinigtem Natrium beschickt, gut evakuiert und mit einem Spektrum bestrahlt, das die D-Linien enthält. Allerdings greift der Natriumdampf bei der zur Erzielung merklicher Dampfdrucke erforderlichen Temperatur von mehr als 1000°C das Gefäßmaterial an, wodurch die Lampe bald zerstört wird. Durax-Glas und Borosilikatglas sind am besten geeignet.

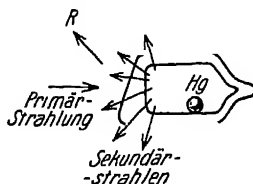


Abb. 16. Quecksilberresonanzlampe nach Wood

7. Erzeugung monochromatischen Lichtes. Monochromatoren. Die Methoden zur Herstellung monochromatischen Lichtes zerfallen in zwei Gruppen,

¹ Zum Beispiel R. W. WOOD, Phys. ZS 13, 353 (1912)

je nachdem man das Licht spektral zerlegt und dann aus dem Spektrum den gewünschten Bereich ausschneidet oder durch farbige Lichtfilter gewisse Spektralbezirke absorbieren läßt. Schlägt man bei Benutzung kontinuierlicher Strahler den ersten Weg ein, so muß, wenn hohe Anforderungen an die Monochromasie gestellt werden, der primär ausgeblendete Spektralbereich nochmals spektral zerlegt werden. Dieses Verfahren hat indes den Nachteil, daß nur ein ganz geringer Bruchteil der Gesamtstrahlung photochemisch verwendet wird. Gunstiger liegen die Verhältnisse bei intensiven Linienspektren, da hier immer eine einzige spektrale Zerlegung genügt. Die Instrumente zur Herstellung monochromatischen Lichtes, „Monochromatoren“, werden im allgemeinen entweder für den Gebrauch im sichtbaren oder im ultravioletten Gebiet eingerichtet.¹ Ein neuerer Monochromator von LEISS², der gleichzeitig in beiden Gebieten verwendbar ist, erlaubt eine Genauigkeit der Einstellung von 6 bis 7 $\mu\mu$ im Gelb und Rot, 1 $\mu\mu$ im Ultraviolett; für ein anderes Modell wird eine Genauigkeit von 0,2 $\mu\mu$ im sichtbaren, 1 bis 2 $\mu\mu$ im ultravioletten Gebiet angegeben. Allerdings wird sich die große Genauigkeit dieser Instrumente für photochemische Zwecke oft nicht ausnutzen lassen.

Ein Maß für die Helligkeit von Spektroskopen ist (bei gleicher Reinheit und Ausdehnung) die ausgenutzte Objektivöffnung (bei Taschenspektroskopen etwa 6 mm, bei großen Präzisionsspektrometern etwa 40 mm). Die Zahl $\lambda/d\lambda$ nennt man das Auflösungsvermögen, wobei λ und $\lambda + d\lambda$ die Wellenlänge zweier Strahlungen sind, die im Spektroskop noch getrennt wahrgenommen werden können ($\lambda/d\lambda$ für Taschenspektroskope = 500, für Präzisionsspektrometer ungefähr 50000). Das dritte wichtige Merkmal eines Spektroskops ist die Dispersion C-F, d. h. die Dispersion zwischen den FRAUNHOFERSchen Linien C und F

(für Taschenspektroskope etwa 5°, für große Präzisionsspektroskope etwa 11°). Die Länge des ganzen sichtbaren Spektrums ist etwa doppelt so groß wie die Dispersion C-F.

Es gibt zwei Arten von Spektroskopen: die eine Bauart hat ein bewegliches und ein festes Fernrohr (Abb. 17), die andere zwei feste Fernrohre.³ Das Kollimatorrohr mit dem Spalt steht bei beiden Kategorien fest. Die Bauart mit zwei festen Fernrohren hat den Vorzug, daß hier nur ein mechanisch leichter und genauer auszuführender Bewegungsmechanismus für das

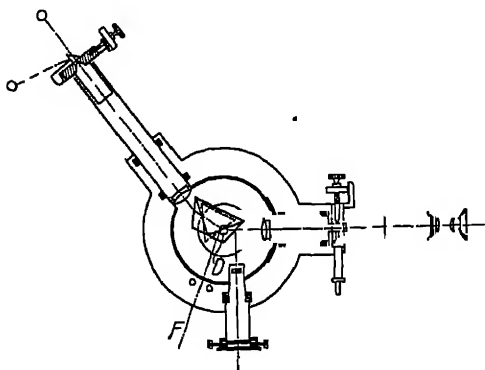


Abb. 17 Spektroskop mit beweglichem Fernrohr

Prismensystem nötig ist. Außerdem steht das Prisma stets — wenn richtig justiert ist — im Minimum der Ablenkung für den mit der Fernrohrachse zusammenfallenden Strahl.

Wegen des für jede Wellenlänge gleichen Winkels zwischen eintretendem und austretendem Strahl (konstante Ablenkung) sind diese Instrumente

¹ Vgl. hierzu den Monochromator von R. POHL, der auf S. 36 abgebildet ist.

² ZS. f. Phys. 9, 203 (1922). Auch von den Firmen SCHMIDT & HAENSCH (Berlin-S) sowie A. HILGER (London) werden Universalmonochromatoren größter Lichtstärke und spektraler Reinheit hergestellt.

³ Die Abbildung ist dem Katalog von SCHMIDT & HAENSCH (Berlin-S) entnommen.

ganz besonders als Monochromatoren geeignet. Den Vorteilen der Spektroskope mit konstanter Ablenkung (Festarmigkeit der Fernrohre, Einfachheit des Bewegungsmechanismus) steht der Nachteil gegenüber, daß man die Dispersion der Apparate nicht so leicht wie bei jenen mit beweglichem Fernrohr ändern kann, indem man Prismen verschiedener Dimensionen und Eigenschaften gegeneinander austauscht.

Will man ein Spektroskop mit beweglichem Fernrohr als Monochromator verwenden, so wird man zweckmäßig den Eintrittsspalt in das (bewegliche) Fernrohr und den Austrittsspalt in das (feste) Kollimatorrohr stecken, d. h. man kehrt die Richtung des Strahlenganges gegenüber der bei Benutzung als Spektroskop um, da es in den meisten Fällen leichter sein wird, die Lichtquelle dem Fernrohr nachzubewegen, als die zu beleuchtende Apparatur.

Beim Einstellen des Prismenspektroskops bzw. Monochromators hat man auf drei Punkte zu achten:

1. Die Kollimatorlinse muß einen Strahl parallelen Lichtes auf die erste Prismenfläche werfen.

2. Die optischen Achsen von Kollimator und Fernrohr müssen bei jeder Stellung des Fernrohrs durch dieselbe Hauptebene¹ des Prismas gehen

3 Die Öffnung des Spaltes muß parallel zur brechenden Kante des Prismas sein.

Zur Aussonderung kurzwelliger Strahlen aus Spektren mit sehr weit voneinander liegenden Linien benutzt TEREIN² folgende, an die Quarzlinsenmethode von RUBENS erinnernde Anordnung (Abb. 18). Die Strahlung der punktförmigen Lichtquelle *L* fällt auf ein System, das aus einer plankonvex-sphärischen und einer plankonvex-zylindrischen Linse besteht, zwischen denen ein Schirm mit zwei breiten Schlitten parallel der Achse der Zylinderlinse eingeschoben ist. Da die Brennpunktlinien von Strahlungen verschiedener Wellenlänge räumlich genügend getrennt sind, kann man durch einen zweiten Spalt die gewünschte Spektrallinie durchlassen. Die Achse der Zylinderlinse ist in der Abb. 18 durch einen Punkt angedeutet.

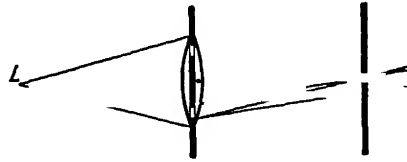


Abb 18 Monochromator nach TEREIN zur Aussonderung kurzwelliger Strahlen aus Spektren mit weit voneinander liegenden Linien *L* Lichtquelle Der rechte Teil der Linsenkombination (mit einem Punkt bezeichnet) ist eine plankonvex-zylindrische Quarzlinse, der linke Teil eine plankonvex-sphärische Quarzlinse

8. Lichtfilter. Viel intensiveres Licht, das aber meist nur annähernd monochromatisch ist, jedoch in den meisten Fällen den Ansprüchen der Photochemie genügt, erhält man durch Anwendung sogenannter Monochromatfilter. Am günstigsten in bezug auf die Homogenität der Strahlung ist die Kombination von Filtern mit Lichtquellen, die Linienspektren mit möglichst weit voneinander liegenden Linien emittieren, doch lassen sich auch für kontinuierliche Strahler brauchbare Filter finden. In Tabelle 5 (S 23ff.) sind 43 verschiedene Lichtfilterkombinationen angegeben. Wo die Angaben über die Lichtquelle fehlen, beziehen sich die Zahlen der Spalte 5 auf kontinuierliche Spektren. (Allgemeines

¹ Hauptebene ist eine Ebene, die senkrecht auf der Ebene steht, in der die brechende Kante liegt. Da nur Strahlen aus der Mitte des Spaltes in einer Hauptebene des Prismas liegen, sind die Spektrallinien stets etwas (mit der konvexen Seite gegen das rote Ende) gekrümmt.

² ZS. f. Physik 31, 33 (1925).

über die Anfertigung von Filtern siehe bei A. HÜBL, Die Lichtfilter, sowie in Bd. VIII dieses Handbuches, Beiträge von A. HÜBL und E. J. WALL.)

Von UHLER und WOOD¹ wurden die Absorptionsspektren von etwa 150 organischen Farbstofflösungen untersucht, auf ihre Zusammenstellung sei hingewiesen. Besonders nützlich kann unter Umständen die Kombination eines Lichtfilters mit einem Didymglas oder einer Didymlösung sein, da diese scharfe Absorptionsstreifen zeigen, die zur scharfen Begrenzung des Durchlässigkeitsbereiches dienen können.

Ein mit Chlor von hohem Druck gefüllter Quarzkolben absorbiert, wie OLDENBERG² zeigte, alle Linien des Quecksilberbogens zwischen 254 und 436 $\mu\mu$. Die Linie 253,6 $\mu\mu$ wird dagegen fast ungeschwächt durchgelassen. Zwar werden die Linien 436 $\mu\mu$ und alle langwelligeren nicht absorbiert, trotzdem ist es aber denkbar, daß das Filter bei der Untersuchung solcher Systeme von Nutzen sein kann, die nur im Ultraviolett absorbieren. Das Quarzkolbchen von 40 mm Länge hat plane Stirnplatten und einen seitlichen kapillaren Ansatz, durch den Chlor im Vakuum über flüssiger Luft eindestilliert werden kann. Nach dem Abschmelzen der Kapillare und Erwärmen auf Zimmertemperatur stellt sich, da flüssiges Chlor als Bodenkörper vorhanden ist, der Dampfdruck von etwa 6,5 Atm. ein. Vor Erwärmung muß man natürlich den Kolben schützen. Spektralaufnahmen auf gewöhnlichen, d. h. nicht orthochromatischen Platten, zeigen nur die Linien 254 $\mu\mu$ und 436 $\mu\mu$.

Werden Filter mit stark abweichendem Brechungssexponenten in konvergente Strahlenbündel eines vorher einjustierten Strahlenganges eingeschaltet, so kann eine Nachjustierung nötig werden. Allgemein ist folgende Justiermethode zu empfehlen. Man läßt das Licht einer punktförmigen Lichtquelle den Strahlengang in umgekehrter Richtung durchlaufen wie bei der Benutzung, also z. B. beim Monochromator vom Austrittsspalt, beim Spektralphotometer vom Okular des Beobachtungsfernrohres aus und justiert dann, von hier aus rückwärtsschreitend, Linse für Linse, Prisma für Prisma ein.

Es läßt durch:

Glas im U.-V. $\lambda < 400 \mu\mu$

1 cm die meisten Flintgläser	bei 357 $\mu\mu$	50—80%
1 „ Barytbleichflint	„ 357 $\mu\mu$	91,0%
1 „ Borosilikatkron	„ 357 $\mu\mu$	95,3%
1 „ Kalksilikatcron	„ 357 $\mu\mu$	96,6%
1 „ fast aller Gläser, außer Uviol	„ 305 $\mu\mu$	1,0%

Uviolglas im U.-V. 1 cm dick bei 305 $\mu\mu$ 50%, 0,1 cm dick bei 280 $\mu\mu$ 50%
 Blauviolettglas F 3653 (Jenaer Glaswerk) bei 1 mm Dicke bei 579 $\mu\mu$ 1%;
 546 $\mu\mu$ 3%; 509 $\mu\mu$ 3%; 480 $\mu\mu$ 11%; 436 $\mu\mu$ 66%; 405 $\mu\mu$ 92%; 366 $\mu\mu$
 96%; 334 $\mu\mu$ 93%; 313 $\mu\mu$ 83%; 302 $\mu\mu$ 69%; 281 $\mu\mu$ 19%.

Quarzglas im U.-V. 2,81 mm dick bei 210 $\mu\mu$ 56%, bei $\lambda < 200 \mu\mu$ 0%.

Quarz im U.-R. zwischen 4,5 und 2,4 μ wenig, im U.-V. 1 cm dick senkrecht zur optischen Achse bei 222 $\mu\mu$ 94,2%, bei 186 $\mu\mu$ 67,2%.

Steinsalz im U.-R. $\lambda < 12 \mu$ (bei 20 μ starke Absorption), im U.-V. bei 186 $\mu\mu$ wie Quarz.

Flußspat im U.-R. $\lambda < 9 \mu$ gut, 9 bis 11 μ schwach, im U.-V. 1 cm dick bei 186 $\mu\mu$ 85%, bei 100 $\mu\mu$ noch merklich.

Sylvin im U.-R. $\lambda < 13 \mu$.

¹ Atlas of Absorption-Spectra, Publication of the Carnegie-Inst., Washington 1907

² ZS. f. Physik 29, 328 (1924).

Tabelle 5. Monochromatfilter

Nr	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Author
1	He-Lampe	1,08303 μ Doppellinie	Filter Nr. 29 F (oder 28) + Filter Nr 45H (oder 44), beide von WRATTEN und WAINWRIGHT + Wasser- schicht 1 cm Dicke	69,3% der Linie	PASCHEN, Ann. d. Phys. (4) 43, 858 (1914)
	Cd-Lampe	1,03952 μ	"	69,5% "	"
	Quarz-Zn-Lampe	1,10554 μ	"	62,5% 1,10554 μ	"
		u. 1,30556 μ	"	u. 18,3% 1,30556 μ	"
	Al-Bogen	1,11255 μ	"	nahezu monochrom.	"
	Hg-Quarz- Lampe	1,01401 μ	"	"	"
2	He-Lampe	1,08303 μ u. 1,058 μ	Ultrafilter von Wood (WRATTEN und WAINWRIGHT)	18% 1,083 μ u. 7% 1,058 μ	"
3	He-Lampe	2,058 μ	Biotitglimmerplatte aus Miask	70% 2,058 μ	IGNATIEFF, Ann. d. Phys. (4) 43, 1123 (1914)
4	—	740 bis 640 $\mu\mu$	Rotglas von SCHOTT und GEN. Nr. F 4512; 1,140 mm dick	80% 740 $\mu\mu$ 80% 640 $\mu\mu$ Max. 90% 700 $\mu\mu$	v. PIRANI, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 1913, 826
5	—	Bezirk mit Schwer- punkt bei 665,9 $\mu\mu$	0,005 g Kristallviolett 5 BO in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick; 10 g K ₂ CrO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT, Phys. Ber. 27, 2872 (1894)
6	Nitralampe	Bezirk mit Schwer- punkt bei 615 $\mu\mu$	Dianilrot + Rose bengale + Ferro- sulfat	—	EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1924)

Bemerkung. Filter Nr. 4, 9, 12, 17, 26, 27 wurden mit dem Spektralphotometer nach NERNST-KONIG-MARTENS-GRUNBAUM, Nr. 6, 10, 15, 16, 19, 21, 23, 25, 28, 31, 34, 35, 37, 38, 39, 41 spektralphotographisch, Nr. 30, 36, 40, 42 fluorometrisch und Nr. 11, 13, 14, 20, 22, 29, 32, 33 mit dem Photometer nach KONIG-MARTENS-GRUNBAUM untersucht. Nr. 11, 13 und 29 außerdem bolometrisch.

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Antor
7	Metallfadenlampe mit Gasfüllung	645 bis 570 $\mu\mu$	Küv. mit H ₂ O, mehrere cm dick + " " Ferrosulfatlösg. 20%, 2 cm dick + " " Kupfersulfatlösg. 12% 1 cm dick, + " " Tartrazinlösg. 0,02 g, 1 cm dick, und Rose bengale-Lösg. 0,02 g, 1 cm dick in 100 cm ³ H ₂ O	—	O. WARBURG und NE- GELEIN, ZS. f. phys. Chem. 102, 235 (1922)
8	—	Bezirk mit Schwer- punkt bei 591,9 $\mu\mu$	30 g NiSO ₄ , 7 H ₂ O in 100 cm ³ H ₂ O, 0,2 cm dick, 10 K ₂ CrO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 1,5 cm dick, 0,025 g KMnO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT, l. c.
9	—	560 bis 580 $\mu\mu$	Gelatinefilter (gelbgrün)	8% 560 und 580 $\mu\mu$ Max. 12% 570 $\mu\mu$	v. PIRANI, l. c.
10	Hg-Lampe	579 und 577 $\mu\mu$	Filter 579 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, Verhandlgn. d. Dtsch. Phys. Ges. 1913, 286
11	Hg-Lampe	578 $\mu\mu$	Küv. mit Chininlösg. 2%, 1 cm dick + " " Kupfersulfatlösg. 6%, 1 cm dick + " " Lösung 0,02 g Tartrazin " 0,02 g Erythrosin in 100 cm ³ H ₂ O 1 cm dick	0% 436 $\mu\mu$ 0% 546 $\mu\mu$ 8,7% 578 $\mu\mu$ 3,2% Rot	O. WARBURG und NE- GELEIN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1923)
12	—	580 bis 480 $\mu\mu$	Grünglas Nr. F 4930 von SCHOTT und Gen. 1,047 mm dick	50% 520 und 560 $\mu\mu$ Max. 55% 530 $\mu\mu$	v. PIRANI l. c.

13	Hg-Uvnullampe	571 $\mu\mu$	Urananlösung + Chinulinlösung + Fuchsan S-Lösung	—	LUTHER und FORBES, Journ. Am. Chem. 31, 770 (1909)
14	Hg-Lampe	546 $\mu\mu$	Küv. m. Chinulinlösung. 2%, 1 cm dick + „ „ Kupfersulfatlösung. 6%, 1 cm dick + „ „ 0,02 g Tartrazin in 100 cm ³ Wasser 1 cm dick + Didymglas (SCHOTT und GEN.) 1,3 cm dick	84% 546 $\mu\mu$ 1,3% 578 $\mu\mu$ 3,4% rot u. gelb	O. WARBURG und NEGELEN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1924)
15	Hg-Lampe	546 $\mu\mu$	Filter 546 von C. P. GOEZZ	—	SCHULZ, l. c.
16	Hg-Lampe	546 $\mu\mu$	Naphtholgrünfilterscheibe + Chromglasscheibe + Ferrosulfatlösung + Chininsulfatlösung	—	EGBERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1924)
17	—	540 bis 520 $\mu\mu$	Gelatinefilter (grün) von WHATTEN und WAINWRIGHT	8% 520 u. 540 $\mu\mu$ Max. 12% 530 $\mu\mu$	v. PRANTL, l. c.
18	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei 553,0 $\mu\mu$	60 g CuCl ₂ · 2H ₂ O in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick, 10 g K ₂ CrO ₄ in 100 cm ³ H ₂ O, 2 cm dick	—	LANDOLT l. c.
19	Nitralampe	530 bis 440 $\mu\mu$	Küv. mit Ferroammoniumsulfatlösung + „ „ Malachitgrünlösung	Schwerpunkt bei 469 $\mu\mu$	NODDACK, ZS. f. Elektrochem. 27, 359 (1921)
20	Hg-Lampe	492 $\mu\mu$	Küv mit alkohol. Lösung von Triphenylmethan 1,2%, 0,55 cm dick, + „ „ wäss. Cyanehtgrün 0,1%, 1,5 cm dick	0,00008% 0,0006% 37,4% 0,046%	VRANCK, ZS. f. Elektrochemie 23, 359 (1917)

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
21	Nitralampe	Bezirk mit Schwerpunkt bei $490 \mu\mu$	Chromglasscheibe + Malachitgrünfilterscheibe + Ferrosulfatlösung	—	EGGEET und NODDACK, l. c.
22	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei $488,5 \mu\mu$	0,02 Doppelgrün SF in 100 cm H_2O , 2 cm dick; 15 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 100 cm ³ H_2O , 2 cm dick	—	LANDOLT l. c.
23	Nitralampe	468 bis $440 \mu\mu$	Küv. mit Ferroammonsulfatlösung + „ Kupferoxydammoniaklösung + „ Lösung von Jod in CCl_4	Schwerpunkt	NODDACK l. c.
24	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei $448,2 \mu\mu$	0,005 g Kristallviolett 5 BO in 100 cm ³ H_2O , 2 cm dick; 15 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 100 cm ³ H_2O , 2 cm dick	—	LANDOLT, l. c.
25	Nitralampe	440 bis $391 \mu\mu$	wie Nr. 23 in etwas anderen Konz	Schwerpunkt bei $410 \mu\mu$	NODDACK, l. c.
26	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei $440 \mu\mu$ außerdem $760 \mu\mu$	Blauglas Nr. F 3654 von SCHOTT und Gen 1,182 mm dick	80% $760 \mu\mu$ 77% $740 \mu\mu$ 0,25% 600 und $660 \mu\mu$ 50% $440 \mu\mu$	v. PRANT, l. c.
27	—	Bezirk mit Schwerpunkt bei $440 \mu\mu$	Gelatinefilter (blau) von WEATTEN und WAINWRIGHT	10% $440 \mu\mu$ 0,8% $740 \mu\mu$	v. PRANT, l. c.
28	Hg-Lampe	$436 \mu\mu$	Ammoniakal. Kupfersulfatlösung + Chininsulfatlösung + Ferrosulfatlösung	—	EGGEET und NODDACK, l. c.

29	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Kuv. mit Chininlsg 2%, 1 cm dick + " " Kupfersulfatlsg. 6%, 1 cm dick + " " 0,003 g Saurerhodamin in 100 cm ³ Wasser, 1 cm dick + " " ammoniak. $\frac{1}{10}$ mol. Kupfersulfatlsg. 1 cm dick	72% ⁷ 436 $\mu\mu$ 0% 546 $\mu\mu$ 0% 578 $\mu\mu$ 0,7% Rot	O. WARBURG und NEGELEIN, ZS. f. phys. Chem. 106, 191 (1923)
30	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	0,075 g Rhodamin B + 2 g Chininsulfat + 6 cm ³ 1 n-Schwefelsäurelsg. pro 100 cm ³ wässriger Lösung	38% 436 $\mu\mu$ unmeßbare Spuren 405 und 366 $\mu\mu$ außerdem die schwachen roten Linien	WINTHER, ZS. f. Elektrochemie 19, 394 (1913)
31	Hg-Lampe	436 und 406 $\mu\mu$	Filter 436 I von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
32	Hg-Uviol-Lampe	433 und 406 $\mu\mu$	20 cm ³ Fuchsin S 0,57 g/l + 40 cm ³ Methylenblau 0,40 g/l + 8,4 g Chinin + 300 cm ³ Wasser	2% 406 $\mu\mu$ 62% 433 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.
33	Hg-Uviol-Lampe	433 und 406 $\mu\mu$	40 cm ³ Fuchsin S, 0,57 g/l + 18 cm ³ Methylenblau 9,40 g/l + 0,3 g Chinin + 300 cm ³ Wasser Filter 436 II von C. P. GOERZ	69% 406 $\mu\mu$ 55% 433 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.
34	Hg-Lampe	436 $\mu\mu$	Ammoniak. Kupfersulfatlösung	—	SCHULZ, l. c.
35	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	+ verdünnter Chnnsulfatlösung + Diamantfuchsinlösung + Ferrosulfatlösung	läßt außer 405 $\mu\mu$ noch 436 $\mu\mu$ durch	EGGERT und NODDACK, l. c.
36	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	+ 0,03 g Diamantfuchsin I + 4 g Chininhydrochlorid pro 100 cm ³ alkoh. (96%) Lösung	34% 405 $\mu\mu$ Spur 436 $\mu\mu$ u Spuren der schwachen roten Linien	WINTHER, l. c.

Fortsetzung der Tabelle 5

Nr.	Lichtquelle	Filter durchlässig für	Art des Filters	Filter läßt durch	Autor
37	Hg-Lampe	405 $\mu\mu$	Filter 405 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
38	Hg-Uviol-Lampe	366 $\mu\mu$	67 cm ³ Fuchsin S, 0,57 g/l + 20 cm ³ Methylenblau P 40 g/l + 20 cm ³ Nitrosodimethylanilin etwa 1 g/l + 380 cm ³ Wasser	25% 366 $\mu\mu$ Spur 571 $\mu\mu$	LUTHER und FORBES, l. c.
39	Hg-Lampe	366 $\mu\mu$	Filter 365 von C. P. GOERZ	—	SCHULZ, l. c.
40	Hg-Lampe	366 $\mu\mu$	0,03 g Diamantfuchsin in 100 cm ³ H ₂ O	31% 365 $\mu\mu$ und Spuren rot	WINTHER, l. c.
41	Hg-Lampe	366 $\mu\mu$	Phenosafranlösung + ammoniakal. Kupfersulfatlösung	—	EGGERT und NODDACK, l. c.
42	Cu-Lichtbogen	327 und 324 $\mu\mu$	0,5 cm dicke Schicht wässrige Lösung von Nitrosodimethylanilin in Uviol- glasküv. + Jenaer Blauviolglas + + 0,5 cm dicke Schicht 20% wässer. CuSO ₄ -Lösung in Uviolglasküvette (Filter wird auch fertig von C. Zeiss, Jena, geliefert)	—	H. LEHMANN, Phys. Zeitschr. 11, 1039 (1910) v. ANGERER, Phys. Zeitschr. 22, 521 (1921)
43	Hg-Lampe	313 $\mu\mu$	0,0243 g Kalumchromat + 0,00188 g Nitrosodimethylanilin in 100 cm wässriger Lösung	30% 313 $\mu\mu$ 19% 302 $\mu\mu$ Spur 436 $\mu\mu$ außerdem gelb und sehr wenig der schwachen grünen Linie 492 $\mu\mu$	WINTHER, l. c.

Kalkspat im U.-R. weniger als Quarz und Fluorit, im U.-V. weniger als Quarz, bis etwa 215μ .

Glimmer im U.-R. ziemlich gut, im U.-V. starke Absorption

Ebonit im U.-R. $\lambda < 3 \mu$ gut, absorbiert alle $\lambda < 750 \mu$.

Wasser im U.-R. Absorptionsbander, im U.-V. bei 193μ gut bis etwa 186μ (weniger als Quarz).

Glycerin im U.-R. $\lambda < 1,003 \mu$, im U.-V. bis 240μ gut.

Kanadabalsam im U.-V. bis 330μ gut, bei 290μ schwach.

Gelatine im U.-V. bis 257μ , bei 226μ vollständige Absorption.

Luft im U.-R. Banden des Wasserdampfes und der Kohlensäure, im U.-V. bis 194μ , bei 186μ starke, bei 165μ vollständige Absorption.

Thiophen zwischen Quarzplatten zeigt kontinuierliche Absorption von 254μ an.

9. Absorptionsmeßmethoden. Zur Bestimmung der Absorption von Gasen verwendet man meist Glasrohre, die an beiden Enden durch planparallele (Glas-, Quarz-, Flußspat-) Platten verschlossen sind und durch seitliche Ansatzrohre evakuiert und gefüllt werden können. Bei der Untersuchung flüssiger Stoffe und Lösungen haben sich die Absorptionstroe von BALY¹ bewährt. Sie bestehen aus zwei Glasrohren, die lose ineinander passen. Beide tragen an einem Ende senkrecht zur Achse einen eben geschliffenen Flansch, auf den je eine planparallele Platte gekittet ist (*A* und *B*, Abb. 19). *C* ist eine an der Seite des Außenrohres angebrachte Kugel, die zur Aufnahme der Lösung dient, wenn die Schichtdicke durch Einschieben der inneren Rohre verringert wird. Bei *D* ist ein breites Gummiband über die Verbindungsstelle geschoben, um diese abzudichten. Die Firma C. ZEISS, Jena, stellt BALY-Gefäße her, bei denen die Gummidichtung dadurch vermieden ist, daß die beiden Rohre flüssigkeitsdicht ineinander eingeschliffen sind. Das Außenrohr trägt eine Millimeterskala, deren Nullstrich mit der inneren Seite der Quarzplatte *A* zusammenfällt. Die Ablesung der inneren Seite der Platte *B* auf der Skala gibt also die Schichtdicke der Lösung. Zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten sind viele Methoden ausgearbeitet worden. Die wichtigsten sind die mittels der Spektralphotometer nach LUMMER-BRODHUN, nach KONIG- und MARTENS-GRUNBAUM und nach GLAN, die photographischen Methoden sowie die Messungen der Absorption mit der Thermosaule oder dem Bolometer².

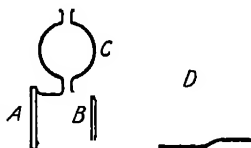


Abb. 19. BALY-Gefäß zur Absorptionsmessung flüssiger Stoffe. *A* und *B* planparallele Fenster, *D* Gummidichtung

10. Absorptionsmessungen mit Spektralphotometern. Im Spektralphotometer nach LUMMER und BRODHUN fallen die beiden zu vergleichenden Lichtbündel durch zwei Spaltrohre auf einen LUMMER-BRODHUN-Würfel und werden dann durch ein Prisma spektral zerlegt. Die Einstellung auf gleiche Helligkeit im Beobachtungsfernrohr geschieht mit Hilfe eines variablen, rotierenden Sektors, der sich vor dem durch die Vergleichslichtquelle beleuchteten Spalt dreht. Beim GLANSchen Spektralphotometer fallen die Strahlen der zu vergleichenden Lichtquellen durch den Doppelspalt *S* (Abb. 20) ein und werden dann durch ein achromatisiertes, doppeltbrechendes Prisma *K* mit horizontaler brechender Kante senkrecht zueinander polarisiert. Die andere Schwingungskomponente von beiden Strahlenbündeln ist abgeblendet. Im Fernrohr, das

¹ E C C BALY, Spektroskopie, Berlin 1908.

² Vollständige Behandlung des Stoffes bei E. LIEBENTHAL, Praktische Photometrie, Braunschweig 1907.

5014

770. - 202

N 27.3

um die Achse *A* drehbar ist, erscheinen die von dem geradsichtigen, im Aufriß gezeichneten Prisma *P* entworfenen Spektra übereinander. Durch passendes

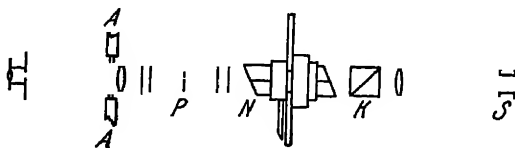


Abb. 20. GLANSCHES Spektrophotometer. Bei *S* tritt das Licht durch einen nicht gezeichneten Doppelspalt ein, *K* doppelbrechendes Prisma, *N* drehbarer Nicol, *P* geradsichtiges Prisma, *A* Drehachse des Fernrohres

Ausziehen des Spaltrohres bringt man sie an irgend einer Stelle zur Berührung. Verstellbare Schirme erlauben, die Spektra bis auf den jeweiligen, zur Untersuchung bestimmten Teil abzublenden. Man dreht den Nicol *N* so lange, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell sind. Ist α_0 der Drehungswinkel für das mit Luft gefüllte, α derjenige

für das mit Substanz gefüllte Reaktionsgefäß, so ist das Verhältnis der Beleuchtungen beider Spalthälften $\text{ctg}^2 \alpha_0 / \text{ctg}^2 \alpha$, die Absorption also

$$A = 1 - \frac{\text{ctg}^2 \alpha_0}{\text{ctg}^2 \alpha}$$

Beim KÖNIGSchen Photometer (verbessert von MARTENS und GRUNBAUM¹ und von NERNST und HILDEBRAND²) ist die Okularlinse des GLANSCHEN Photometers durch einen MAXWELLSCHEN Okularspalt ersetzt und zwischen Prisma *P* und Fernrohr ein spitzwinkliges Biprisma mit horizontaler Kante gestellt. Dieses läßt dem Auge die beiden senkrecht zueinander polarisierten Lichter übereinander erscheinen.

Bei der Ausführung von HILDEBRAND entstammt das durch das absorbierende Medium gehende Licht einer besonderen Beleuchtungslampe. Mit der Vergleichslampe in Serie geschaltet, zeigt sie — bei nicht gar zu großen Schwankungen der Batterie — immer das gleiche Intensitätsverhältnis zu ihr. Beide Lampen sind kleine 2 Volt-Lämpchen. BODENSTEIN und LUTKEMEYER³ verwandten als Beleuchtungslampe, da diese in ihrer Versuchsanordnung recht weit (70 cm) vom Photometer aufgestellt werden mußte, eine 100kerzige Lampe für 110 Volt, die mit der 2 Volt-Vergleichslampe in Serie geschaltet wurde. Neben der 2 Volt-Lampe lag ein kleiner Widerstand, der von den 0,95 Amp. der großen Lampe nur 0,85 durch die kleine hindurchließ. Der Spannungsabfall des Ganzen wurde überdies auf 105 Volt konstant gehalten.

Die eben besprochenen Instrumente dürfen wegen der Kittstellen ihrer optischen Einrichtung nicht über 40° C erwärmt werden.

11. Photographische Methoden. Unter den photographischen Absorptionsmeßmethoden, von EWERT⁴ hinsichtlich ihrer Genauigkeit untersucht, ist die von V. HENRI⁵ ausgearbeitete besonders leistungsfähig. Sie gründet sich auf die photometrische Ausmessung photographisch aufgenommener Spektren. Es werden von dem zu untersuchenden Stoff etwa 45 Aufnahmen gemacht, und zwar abwechselnd 1. das Absorptionsspektrum des Troges mit dem Lösungsmittel gefüllt (wenn es sich um Absorptionsbestimmungen von Lösungen handelt) mit immer gleichbleibender Expositionszeit von 5 Sekunden, und dann 2. dasselbe für den mit der Lösung gefüllten Trog mit Expositions-

¹ Ann. d. Phys. 12, 984 (1903)

² ZS. f. Elektrochemie 14, 349 (1908).

³ ZS. f. phys. Ch. 114, 208 (1924).

⁴ Diss. Berlin 1913.

⁵ Etudes de Photochimie, Paris 1919.

zeiten von 10 bis etwa 90 Sekunden variierend. Mikrophotometrisch¹ wird dann dasjenige Absorptionsspektrum der Lösung gesucht, bei dem die Schwärzung für eine bestimmte Wellenlänge gleich der des Vergleichsspektrums ist. Die Expositionszeit des so ermittelten Spektrums betrage t Sekunden. Da nach SCHWARZSCHILD die Lichtintensitäten J_0 und J dann gleiche Schwärzungen auf der Platte erzeugen, wenn

$$\frac{J_0}{J} = \left(\frac{t}{t_0} \right)^p$$

ist, folgt für den Extinktionskoeffizienten nach (2) auf S. 2

$$E = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J} = \frac{p}{d} \log \frac{t}{t_0}.$$

p wurde durch besondere Versuche bestimmt ($-0,9$). Die Methode arbeitet auch im extremen Ultraviolett (bis $190 \mu\mu$) mit einer Genauigkeit von 2%.

Da die SCHWARZSCHILDsche Konstante p von Plattenart und Entwicklungsverfahren abhängt, muß sie durch eine besondere Beobachtungsreihe zuvor festgestellt werden, z. B. mit Hilfe eines Graukeil-Photometers² nach EDER und HECHE³ Durch Eingießen von neutral grauschwarz gefarbter Gelatine zwischen zwei schwach gegeneinander geneigte Spiegelglasplatten, deren eine kollodioniert ist, damit sie nach dem Erstarren der Gelatine abgetrennt werden kann, wird ein Gelatinekeil von allmählich abnehmender Lichtdurchlässigkeit hergestellt. Er ist durch Lack geschützt und trägt ein Deckblatt von Celluloid, worauf mit schwarzer Farbe eine Skala gedruckt ist. Diese hat eine Millimeterteilung. Die Dichtezunahme pro 1 cm nennt man die Keilkonstante k . Sie ist definiert durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{x} \cdot \log \frac{J_1}{J_2}.$$

Hier sind J_1 und J_2 die Lichtintensitäten, die an zwei verschieden dicken Keilstellen von x cm Abstand durchgelassen werden. Der Wert für k ist auf dem Photometer angegeben. (Er kann überdies leicht mit anderen Photometern bestimmt werden.) Zur Bestimmung des SCHWARZSCHILDschen Exponenten p wird die betreffende photographische Platte hinter dem Graukeil mehrfach mit verschiedenen Expositionszeiten t_1 , t_2 usw. belichtet. Sucht man die Stellen gleicher Schwärzung, so läßt sich daraus bei Kenntnis der Keilkonstanten k und der Expositionszeiten t_1 , t_2 der Exponent p bestimmen. Es gilt ja nach SCHWARZSCHILD

$$J_1 t_1^p = J_2 t_2^p,$$

d. h.

$$p = \frac{\log J_1 - \log J_2}{\log t_1 - \log t_2}.$$

Da aber $\log J_1/J_2 = k \cdot x$, so folgt

$$p = \frac{k \cdot x}{\log t_2 - \log t_1},$$

p liegt etwa zwischen 0,6 und 0,9.

Mit großer Genauigkeit lassen sich die Schwärzungen photographischer Platten mit dem Mikrophotometer von J. HARTMANN⁴ bestimmen (Abb. 21).

¹ S. S. 32.

² Zuerst angegeben von E. GOLDBERG.

³ J. M. EDER, Ein neues Graukeil-Photometer, Halle 1920.

⁴ ZS. f. Instr. 17, 97 (1899).

Es ist im Prinzip die Kombination zweier Mikroskope mit einem LUMMER-BRODHUN-Würfel. Das Licht der Lichtquelle *R* gelangt durch allseitig geschlossene Rohre zu den total reflektierenden Prismen *S* und *T*,

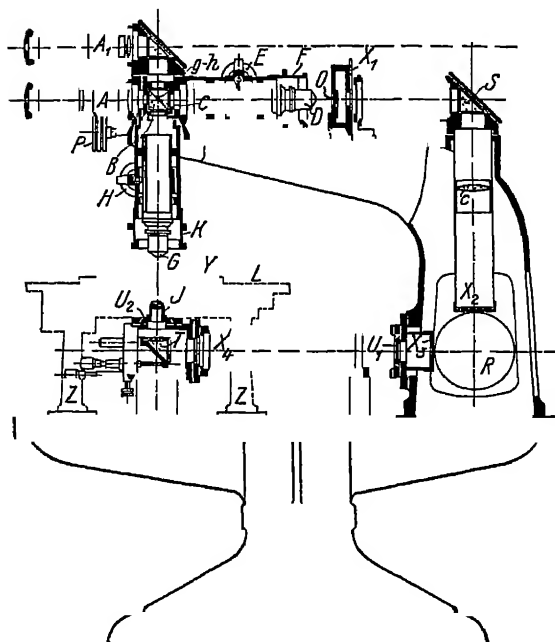


Abb. 21 Mikrophotometer von J. HARTMANN. *Y* die zu photometrierende Platte, *R* Lichtquelle, *X*₁ Graukell, durch den Trieb *P* verschiebbar

welche es senkrecht auf die Platten *X*₁ und *Y* reflektieren. Die Platte *X*₁ ist ein Graukell, der mittels der Triebsschraube *P* genau meßbar vor dem Mikroskopobjektiv *D* senkrecht zur Mikroskopachse verschoben werden kann. Die zu photometrierende Platte *Y* liegt auf dem Tisch *L*. Senkrecht über ihr befindet sich das Mikroskopobjektiv *G* (genau wie *D* gebaut), welches ein scharfes Bild der Plattenschicht von *Y* auf die Trennungsfläche *gh* des LUMMER-BRODHUN-Würfels *BC* wirft. Mittels Okular *A* wird dieses Bild mit dem von *X*₁, das ebenfalls in *gh* erscheint, verglichen, durch Verschieben der Platte *X*₁ kann auf gleiche Helligkeit eingestellt werden.¹

Eine bequeme und schnell ausführbare Methode zur Aufnahme photographischer Absorptionsspektren gaben W. GERLACH

und E. KOCH² (Abb. 22) an. Mit einer kleinen Influenzmaschine *J* wird eine Batterie Leidener Flaschen (Kapazität 30 000 cm) aufgeladen. Dieser ist parallel



Abb. 22. Anordnung von W. GERLACH und E. KOCH zur Erzeugung intensiven Lichts für Spektralaufnahmen. *J* Influenzmaschine, *F* Funkenstrecke, *D* Eisenhaardraht, der bei Entladung der Leidener Flaschen-Batterie (30.000 cm Kapazität) mit hellem Licht zerspritzt

geschaltet ein Kreis mit einer Funkenstrecke *F* (Kugeln von 10 cm Durchmesser und 26 mm Abstand) und einem dahinter geschalteten Eisenhaardraht *D* von 0,031 mm Durchmesser und 2 cm Länge. Die Drahtverbindungen sind möglichst kurz und aus dickem Kupferdraht. Die Batterie wird durch langsames Drehen der Influenzmaschine aufgeladen bis zum Überschlagpotential der Funkenstrecke, dabei zerspritzt der Draht mit blendend hellem Licht. Die Enden des Haardrahtes werden durch Blattfedern gegen zwei Metallkontakte gepreßt, die auf einem Schieferrahmen befestigt sind und als Stromzuführung dienen. Dadurch wird schnelles Neuanspannen eines Haardrahtes ermöglicht. Der Draht in Brennwerte einer plankonvexen Linse aufgestellt, von der aus die parallelen Strahlen die Absorptionssubstanz passieren.

Durch eine zweite Linse werden dann die Strahlen in der Spaltebene des Kollimatorrohres eines Spektrographen wieder vereinigt. Ein einmaliges Zer-

¹ In der Physikalisch-technischen Reichsanstalt Berlin-Charlottenburg, Marchstraße, werden eingesandte Platten mit Hilfe von Registrierphotometern photometriert

² Chem. Ber. 55, 695 (1922).

stauben des Haardrahtes genügt, um selbst bei großer Dispersion des Spektralapparates ein intensiv geschwartztes Spektrum zu erhalten. Die Intensität kann durch Vergrößerung der Funkenstrecke (höhere Spannung) gesteigert werden. Sie wächst ferner mit abnehmender Dicke des Drahtes (zunehmende Zerstäubungstemperatur). Die Vorteile dieser Methode sind: 1. daß in wenigen Minuten sich ein Dutzend Aufnahmen machen lassen und 2. daß die Intensität bei allen Aufnahmen immer die gleiche ist (sie ist nämlich allein durch Kapazität, Funkenstreckenlänge und Drahtdicke gegeben).

12. Lichtelektrische Methoden. Auf der Abhängigkeit des durch Belichtung von Metalloberflächen ausgelösten Photostromes von der Intensität der Strahlung beruhen die lichtelektrischen Photometer von ELSTER und GETTEL.¹ Die kleinste, noch direkt nachweisbare Strahlungsenergie ist für blaues Licht 3×10^{-9} Erg/cm²/sec und 2×10^{-7} Erg/cm²/sec für gelbrotes Licht. Abb. 23 zeigt eine Photozelle von ELSTER und GETTEL.² Sie besteht im wesentlichen aus einer Glaskugel, die innen bei K mit einem Alkalimetall verspiegelt ist. Dieser Metallspiegel ist nach außen durch den Platindraht P abgeleitet und bildet die eine Elektrode, die andere Elektrode A ist ein ringförmig gebogener Platindraht, der bei D durch das Glas geschmolzen ist. Die Schutzringe R₁ und R₂ sind aus Stanniol, das außen auf das Glas der Zelle geklebt ist. Sie sollen storende Ladungs- und Leitungerscheinungen durch die Glasflächen verhindern. Zu demselben Zweck ist auch im Innern der Zelle ein Schutzring R₃ angebracht, der bei G ebenso wie R₁ und R₂ geerdet werden kann.

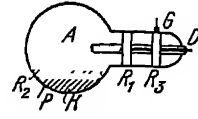


Abb 23. Photozelle
P Zuleitung zum
Alkalimetallspiegel
K; D Zuleitung zur
anderen Elektrode
A aus Platin

Zur Photometrierung mittels Photozelle kommen vier Methoden in Betracht

1. Man mißt mit Hilfe eines empfindlichen Galvanometers direkt die Photostrome. Diese Methode ist aber nur für relativ starke Ströme anwendbar.
2. Die empfindlichste Methode für sehr schwache Ströme besteht in der Messung der Aufladezeit eines Elektrometers kleiner Kapazität.
3. Man mißt mit einem Elektrometer den Spannungsabfall, den der Photostrom an den Enden eines sehr großen Widerstandes (Bronson, Xylolalkohol usw.) verursacht

4. Man mißt die Kompensation des durch den Photostrom an einem sehr großen Widerstand (wie unter 3.) verursachten Spannungsabfalles durch ein Gegenpotential.

H. ROSENBERG³ untersuchte eingehend alle für das Photometrieren wesentlichen Punkte und arbeitete praktische Methoden aus.⁴

Der Nachteil bei der Messung von sehr schwachen Lichtintensitäten durch die Aufladung des Elektrometers besteht in der Empfindlichkeit gegen Kapazitätsänderungen, Wandladungen der Zelle usw. Besser ist es in diesem Falle, die von ROSENBERG⁵ angegebene Methode der Verstärkung der Photostrome mittels der in der drahtlosen Telegraphie üblichen Verstärkerrohren zu benutzen und die verstärkten Ströme direkt zu messen. ROSENBERG ermittelte die günstigsten Bedingungen für die Verstärkung schwacher photoelektrischer Ströme und untersuchte den Zusammenhang zwischen Intensität und verstärktem Photostrom.

¹ Phys ZS 12, 609 (1911), 13, 739 (1912); 14, 741 (1913).

² Zu beziehen von GUNTHER und TEGETMEYER, Braunschweig

³ ZS. f. Physik 7, 18 (1921).

⁴ Über verschiedene Schaltungsmöglichkeiten vergleiche die Originalarbeit

⁵ Naturw. 9, 359 (1921); vgl. hierzu auch die Untersuchung von DU PREL, Ann Phys (4) 70, 199 (1923)

Seine Schaltung ist in Abb. 24 wiedergegeben. Die verstärkten Ströme werden durch Kompensierung gemessen. Als Verstärkerrohre wurde ein Niederfrequenzverstärker der Firma SEDDIG, Würzburg, als Zelle eine Rubidiumzelle von GUNTHER und TEGTMAYER (Braunschweig) benutzt. Photozelle, Verstärkerrohre und ihre Verbindungen, sowie die Eisendrahtwiderstände W_2 waren zum Schutze gegen elektrostatische und thermische Störungen in geerdeten,

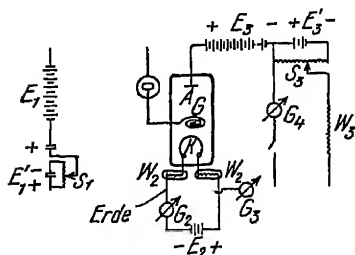


Abb. 24 Anordnung von H. ROSENBERG zur Verstärkung lichtelektrischer Ströme. Der Pt-Pol der Photozelle liegt am Gitter G der Verstärkerrohre, der Alkalipol an dem — Pol der Batterie E_1 , deren + Pol mit der Kathode der Verstärkerrohre verbunden ist. Die Aufladung des Platinpols steuert den Anodenstrom der Röhre, welcher bei G_2 gemessen werden kann.

mit dickem Filz umkleideten Metallgehäusen untergebracht. Der Pt-Ring der Photozelle liegt am Gitter G des Verstärkerrohres, der Alkalipol der Zelle liegt am Minuspol der Batterie E_1 (Akkumulatoren). Mit Hilfe des Spannungsteilers S_3 und des Akkumulators E_1' kann die beschleunigende Spannung beliebig variiert werden. Die Kathode K wird durch die Batterie E_2 unter Vorschaltung von zwei Eisendrahtwiderständen W_2 gespeist, die Heizstromstärke kann mit dem Galvanometer G_2 gemessen werden. Zwischen Anode A und K liegt die Anodenbatterie E_3 (Akkumulatoren), die von 40 bis 72 Volt variiert werden konnte. Das Galvanometer G_3 mißt den Anodenstrom. W_3 ist ein fester Widerstand von 100000 Ω , der zusammen mit dem Spannungsteiler S_3 und der Batterie E_3' zur Kompensation dient. An Stelle von S_3 , W_3 und E_3' kann auch ein Widerstandskasten (veränderlicher Wider-

stand) von etwa 100000 Ω dienen. Mit dem Galvanometer G_4 kann man den „Brückenstrom“ messen. (Eine Empfindlichkeit von etwa 10^{-10} Amp. pro Millimeter reicht für die empfindlichen Messungen aus.)

Die Messung geht in folgender Weise vor sich. Einige Zeit vor der Messung wird der Heizstrom eingeschaltet und reguliert. Sodann läßt man das eine der zu vergleichenden Lichtbündel auf die Zelle fallen, dadurch wird dem Gitter ein negatives Potential erteilt und somit der Anodenstrom geschwächt. Mit Hilfe des Spannungsteilers S_3 wird der Anodenstrom so weit kompensiert, daß in der Brücke G_4 kein Strom fließt. (Es empfiehlt sich, das Galvanometer in einen Nebenschluß zu legen, bis annähernde Kompensation erreicht ist.) Ist der Heizdraht eingebraunt und der Anodenstrom konstant, so wird erforderlichenfalls die Kompensation verbessert. Nunmehr wird das zweite zu vergleichende Lichtbündel auf die Photozelle geleitet, dadurch wird die Kompensation gestört, und das Brückengalvanometer schlägt aus. Die eigentliche Messung geschieht jetzt so, daß man die Lichtintensität derart in meßbarer Weise variiert, bis wieder Kompensation eingetreten ist, am einfachsten, indem man die beiden Bündel durch zwei Nicols mit ablesbaren Teilkreisen gehen läßt. Die Drehungswinkel der beiden Nicols gegeneinander im Falle der Kompensierung des durch das erste bzw. zweite Lichtbündel erzeugten Photostromes seien α_1 und α_2 , dann ist das Verhältnis der beiden Lichtintensitäten $J_1/J_2 = \tan^2 \alpha_2 / \tan^2 \alpha_1$. Natürlich kann man auch, statt die Lichtintensitäten zu variieren, den Ausschlag des Galvanometers G_4 als Maß für die Stärke der Belichtung nehmen. ROSENBERG erzielte eine mehr als 600000fache Verstärkung des primären lichtelektrischen Stromes.

Sehr große Genauigkeit erreicht man mit der lichtelektrischen Methode von H. v. HALBAN und K. SIEDENTOPF.¹ Da vor allem bei hochbelasteten

¹ ZS. f. phys. Chem. 100, 212 (1922)

Photozellen die Stromstärke nicht proportional der Lichtintensität ist, weil Ermüdungs- und Erholungserscheinungen auftreten, wird die Photozelle nur als Nullinstrument gebraucht. Die Anordnung ist insbesondere bei Messungen im Ultraviolett und bei Verwendung inkonstanter Lichtquellen (z. B. Quarzlampen) von Wichtigkeit. Die Meßanordnung zeigt Abb. 25. Das Bild der Lichtquelle L wird von dem Quarzkondensor C auf den Eintrittsspalt des Monochromators M geworfen. Das aus dem Okularspalt austretende divergente Lichtbündel wird durch die Quarzplatte P geteilt, jedes Einzelbündel dann, durch eine Quarzlinse parallel gemacht, auf die Photozellen Z_1 und Z_2 geworfen.¹ Der direkte Strahl geht auf dem Wege von der Quarzplatte zur Zelle Z_1 durch den meßbar verschiebbaren Graukeil G , den Sektor S , sowie das zur Aufnahme des Absorptionsgefäßes bestimmte Kastchen K . Der Platinpol der einen und der Alkalipol der anderen Zelle ist mit dem Faden des WULF'schen Einfadenelektrometers E verbunden. Die Zellen erhalten ihre Belastung von den Hochspannungsbatterien B_1 und B_2 von je zirka 200 Volt. Zwischen Zelle und Batterie befindet sich je ein Schutzwiderstand W_1 bzw. W_2 von etwa $10000\ \Omega$, die anderen Batterieenden sind über Widerstände ($50000\ \Omega$) geerdet. Die Spannungen können von Elementzu-Elementabgegriffen werden; ein an den letzten Pol der Batterie B_1 angeschlossener Akkumulator größerer Kapazität ist durch einen Schiebewiderstand W_3 ($300\ \Omega$) kurzgeschlossen und ermöglicht so die Abnahme beliebig kleiner Spannungen. Die Elektrometerschneiden sind mit dem positiven bzw. negativen Endpol der Batterien über je einen Silbtwiderstand ($500000\ \Omega$) verbunden (in der Abb. 25 nicht gezeichnet).

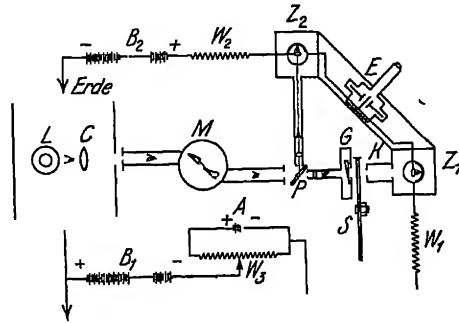


Abb. 25 Lichtelektrisches Photometer von H. v. HALBAN und K. SIEDENTOFF. Der Monochromator M erzeugt monochromatisches Licht, das bei P geteilt und z. T. auf die Photozelle Z_2 , z. T. nach Durchsetzen der in K befindlichen absorbierenden Substanz auf die Zelle Z_1 fällt. Durch Schwächung der Intensität mittels des rotierenden Sektors S oder des Graukeils G werden die auf Z_2 oder Z_1 fallenden Intensitäten gleich gemacht.

Die stets unter Belastung liegenden Zellen werden durch zwei Stunden langes Bestrahlen vorermüdet. Zu Beginn der Messung wird der Keil auf die Stellung mit vollem Lichtdurchlaß geschoben und in das Kastchen K der Trog mit dem absorbierenden Stoff gesetzt. Hebt man die Erdung des Elektrometerfadens auf, so wird dieser im Sinne des stärkeren der beiden Photostrome aufgeladen und läuft aus der Skala. Man ändert jetzt die Belastung einer bzw. beiden Zellen so, daß Kompensation eintritt. Der Faden bleibt jetzt nach aufgehobener Erdung stehen, auch wenn die Intensität der Lichtquelle L merklich schwankt. Hierauf wird der leere Trog (bei Lösungen der Trog mit Lösungsmittel) in den Strahlengang gesetzt, der Sektor in Gang gebracht und der Ausschnitt solange verstellt, bis wieder kompensiert ist. Diese Kompensation kann auch mit einem Graukeil erfolgen. Diese Methode hat vor einer früher ausgearbeiteten, bei der nur eine Zelle benutzt wird,² den Vorteil, daß sie auch bei inkonstanten Lichtquellen genaue Messungen erlaubt.

¹ Im U. V. am besten Na-Zellen oder K-Zellen. Im sichtbaren Gebiet K-Zellen, siehe zum Beispiel H. GEITEL in ABDERHALDENS Handb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. II., Teil I, Berlin und Wien, 1921.

² v. HALBAN und GEIGEL, ZS. f. phys. Ch. 96, 214 (1920).

Eine nicht unbeträchtliche Fehlerquelle der lichtelektrischen Spektralphotometrie ist dadurch bedingt, daß die Empfindlichkeit der Alkalimetall-

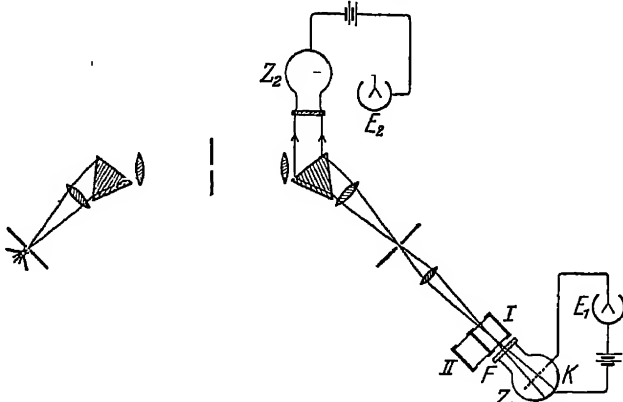


Abb. 26. Lichtelektrisches Spektralphotometer von R. POHL. Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung in Verbindung mit dem lichtelektrischen Photometer $Z_1 E_1$. Das Photometer $Z_2 E_2$ dient zur Ausschaltung von Schwankungen der Lichtquelle. I und II sind zwei Tröge mit Quarzfenstern zur Untersuchung von Lösungen I enthält die Lösung, II das Lösungsmittel

benutzten Al-, Cd-, Cu- oder Mg-Funkens verursachten Schwierigkeiten der Absorptionsmessung hat R. POHL,¹ ähnlich wie v. HALBAN durch Anwendung eines zweiten lichtelektrischen Photometers eliminiert. Die in vielen Unter-

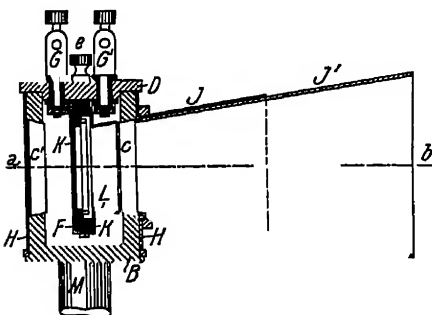


Abb. 27 Lineare Thermosäule mit aufgesetztem Konus J und J'. Auf den Rahmen F sind die Thermoelemente aufgespannt, deren bestrahlte Lötstellen in der Achse des als Gehäuse dienenden Messingzylinders B angeordnet sind. Die Schlitze c und c' sind durch Quarzplatten verschließbar. G und G' sind die Zuleitungsklemmen zum Galvanometer

suchungen von R. POHL bewahrte Anordnung zeigt Abb. 26. Sie besteht aus einem Monochromator mit doppelter spektraler Zerlegung,² und dem lichtelektrischen Photometer $Z_1 E_1$. Das zweite Photometer $Z_2 E_2$ dient zur Kontrolle der Konstanz des einfallenden Funkenlichtes und erlaubt, dessen Schwankungen in Rechnung zu stellen. Dazu wird die unvermeidliche Reflexion des Lichtes an der Prismenfläche des zweiten Prismas benutzt

13. Absorptionsmessungen mit Thermosäule und Bolometer. Die Thermosäule, zuerst von MELLONI (1835) zu exakten Messungen der Wärmestrahlung benutzt, wurde von H. RUBENS wesentlich verbessert. Sie besteht aus zwanzig hintereinander geschalteten Thermoelementen (Eisen-Konstantan) Abb. 27 zeigt sie

¹ Naturw. 15, 433 (1927), s. a. R. POHL, Nachr. d. Gesellsch. d. Wiss. Gott., Math.-Phys. Kl. 1926

² Hergestellt von SPINDLER & HOYER, Mechanische und Optische Werkstätten, Göttingen. Ein ähnlicher Monochromator wird von P. J. KIPP & ZONEN, Delft (Holland), hergestellt.

trägt. H ist ein poliertes Metallrohr, das leicht um B drehbar ist, und zwei um 90° voneinander entfernte Diaphragmen hat, von denen eins mit dem Konus J (in den nach Belieben ein zweiter J' eingesetzt werden kann) versehen ist. Der Durchmesser der Drahte ist 0,1 mm oder weniger. Die geradzahlgigen (Silber-) Lotstellen, zu kleinen Plättchen von 0,5 bis 0,8 mm Durchmesser ausgehammert und berußt, liegen in der vertikalen Mittelebene des Rahmens, nur sie werden bestrahlt, alles andere Licht wird durch die Diaphragmen K und K' abgehalten. Der innere Widerstand der Säule beträgt bei dieser Konstruktion etwa 3,5 Ohm. Zur Messung muß ein empfindliches Galvanometer von etwa gleichem Widerstand benutzt werden. In Verbindung mit einem RUBENSSchen Panzergalvanometer von 5 Ohm Widerstand und 3600 mm Ausschlag auf eine 1 m entfernte Skala pro 10^{-8} Amp. ergibt eine Temperatursteigerung von $2,2 \times 10^{-8}$ Celsiusgrad noch einen Ausschlag von 1 Skalenteil. COBLENTZ und LEISS verbesserten das Instrument durch Verwendung noch dünnerer Drahte, LEBEDEV, REINKOBER und JOHANSEN durch Einbau der Thermosäule in ein Vakuum von 0,001 mm Hg auf das 4,5 fache bei Eisenkonstantan, 9,5 fache bei Eisen-Wismut-Elementen.

Das Maximum der Strahlungsempfindlichkeit einer Vakuumthermosäule erhält man, wenn

1. der Widerstand des Galvanometers gleich dem der Thermosäule ist;

2 die Radien der beiden Drahte jedes Thermoelementes so groß gewählt werden, daß das Verhältnis Wärmeableitung zu elektrischem Widerstand in beiden gleich groß ist, und

3 der Wärmeverlust durch Leitung gleich dem Wärmeverlust durch Strahlung ist. Unter Zugrundelegung dieser Bedingungen läßt sich nach JOHANSEN¹ das Optimum der Drahtdurchmesser r_1 und r_2 der beiden Drahte 1 und 2 berechnen. Sei O die geschwärzte Oberfläche der Lotstelle in cm^2 , l die Länge der Drahte in cm, a_1 und a_2 das Wärmeleitvermögen von 1 bzw 2 in $\text{cal/cm}^2 \text{ sec Celsiusgrad}$, k_1 bzw. k_2 das elektrische Leitvermögen in $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und A eine Konstante, für die man $1,5 \cdot 10^{-4}$ zu setzen hat, wenn die Vorderseite der Lotstelle schwarz, die Hinterseite blank ist. Dann gilt

$$r_1 = \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} \cdot A \cdot l}{a_1 + a_2 \sqrt{\frac{a_1 k_1}{a_2 k_2}}}} \quad \text{bzw.} \quad r_2 = \sqrt{\frac{\frac{O}{\pi} \cdot A \cdot l}{a_2 + a_1 \sqrt{\frac{a_2 k_2}{a_1 k_1}}}}$$

Die unter Beachtung dieser Richtlinien gebauten Thermosäulen sind so empfindlich, daß man statt eines Panzergalvanometers bequemere Drehspulengalvanometer zur Messung benutzen kann. Die Eichung geschieht mit der HEFNER-Lampe, indem man den Ausschlag des Galvanometers bei Bestrahlung der Thermosäule mißt. Wird die Thermosäule beim Gebrauch durch eine Quarzplatte geschützt, so muß die Schwächung der Strahlung durch sie gesondert bestimmt werden. Nach den Messungen von GERLACH² ist die von einer HEFNER-

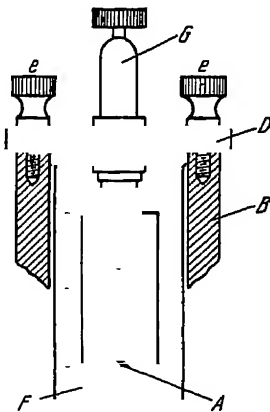


Abb 28. Lineare Thermosäule. Auf den Rahmen F sind 24 Thermoelemente so aufgespannt, daß jede zweite Lötstelle in der Mitte des Rahmens liegt. Diese Lötstellen sind ausgehammert und geschwärzt und dienen als Strahlungsempfänger.

¹ Ann. d. Phys (4), 33, 517 (1910).

² Phys. ZS 14, 577 (1910)

Lampe in 1 m Abstand ausgesandte Strahlungsenergie pro Sekunde gleich $22,6 \cdot 10^{-6} \text{ g-cal}/(\text{cm}^2 \text{sec})$.

Abb 29 zeigt eine einfachere Ausführungsform der HEFNER-Lampe. Sie wird mit Amylacetat, das durch einen Docht der Flamme zugeführt wird, gespeist. Der Docht füllt den ganzen Innenraum eines Neusilberrohrs a (Abb. 30) von 8 mm innerem, 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm freistehender

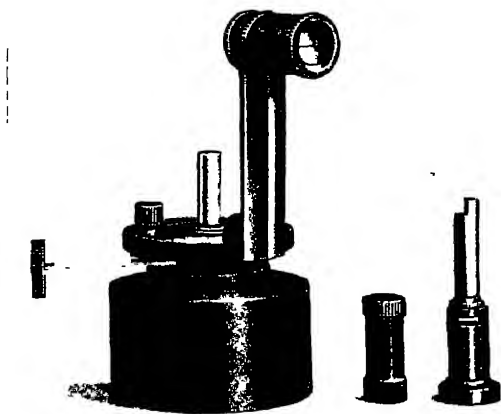


Abb. 29. HEFNER-Lampe

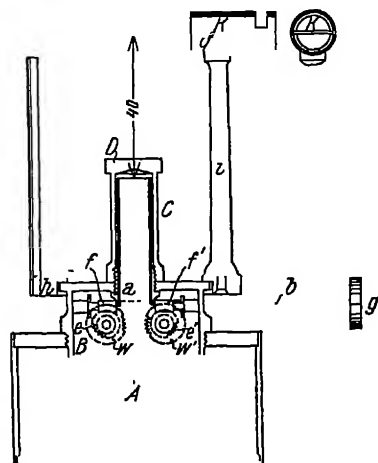


Abb 30 HEFNER-Lampe

Lange aus Die Flammenhöhe, die genau 40 mm betragen muß, kann man mit Hilfe einer auf der Saule i befestigten Camera obscura K , die in ihrer Mitte eine horizontale Marke hat, dauernd kontrollieren Die Dochthöhe muß so reguliert werden, daß die Flammenspitze gerade bis zur Marke reicht Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt übernimmt Prüfungen der HEFNER-Lampen auf 1% Genauigkeit. Die Methoden zur Handhabung nach den Vorschriften der Reichsanstalt sind in der ZS. f. Instr. 13, 257 (1893) ausführlich angegeben. Den Einfluß des Barometerstandes b , des Partialdruckes des Wasserdampfes x und der Kohlensäure x_1 in der Atmosphäre stellte LIEBENTHAL¹ durch die Formel

$$J = 1,049 (1 - 0,0053 x) (1 - 0,00072 x_1) + 0,00011 (b - 760)$$

dar (J = Lichtstärke in HK). In einer neueren Untersuchung von BOLTZMANN und BASCH² wurde der Einflußkoeffizient des Luftdruckes statt 0,00011 zu 0,0004 gefunden, in Übereinstimmung mit Messungen englischer Forscher. Die spektrale Energieverteilung der horizontalen HEFNER-Lampenstrahlung in 1 m Entfernung für das sichtbare Gebiet ist nach ÅNGSTRÖM³ in der folgenden Tabelle angegeben. Die Werte von $0,50 \mu$ an abwärts sind durch Extrapolation gewonnen

Um Thermosaulen mit möglichst großer bestrahlter Fläche zu haben, kann man nach PASCHEN⁴ und GERLACH⁵ die Strahlung auf ein sehr dünnes, geschwärztes Metallblech leiten. Die durch die Absorption der Strahlung ver-

¹ ZS. f. Instr. 15, 157 (1895).

² ZS. f. techn. Phys. 4, 7 (1923).

³ Phys ZS. 5, 456 (1904).

⁴ Ann. d. Phys. (4) 33, 736 (1910).

⁵ Ann. d. Phys. (4) 38, 1 (1912)

Tabelle 6

Spektrale Energieverteilung der horizontalen HEFNER-Lampenstrahlung in 1 m Entfernung

Wellenlänge in μ	Strahlung in cal/cm ² sec	Wellenlänge in "	Strahlung in cal/cm ² sec
0,78	$23,6 \times 10^{-7}$	0,58	$3,23 \times 10^{-7}$
0,76	20,6	0,56	2,37
0,74	17,9	0,54	1,69
0,72	15,2	0,52	1,17
0,70	12,8	0,50	0,78
0,68	10,6	0,48	0,50
0,66	8,74	0,46	0,30
0,64	6,99	0,44	0,17
0,62	5,53	0,42	0,09
0,60	4,27	0,40	0,05

ursachte Erwärmung wird durch eine etwa $\frac{1}{2}$ mm hinter dem Strahlungsempfänger montierte Thermosaule gemessen. GERLACH benutzte eine Eisenkonstantansaule, die der Konstruktion von PASCHEN nachgebildet war. Da sich eine ähnliche Thermosaule bei photochemischen Arbeiten¹ bewährt hat, sei sie im folgenden kurz beschrieben. Die einzelnen Thermoelemente (bei GERLACH 0,1 mm dicker Fe-Draht, 0,08 mm dicker Konstantandraht, zu beziehen von W. C. HERAEUS, Hanau) sind hintereinander geschaltet, und zwar so, daß die Konstantandrahte (in Abb. 31 punktiert gezeichnet) so lang bemessen sind, daß die nicht bestrahlten, auf konstanter Temperatur gehaltenen Lötstellen in einer Reihe (links und rechts) liegen. Die mittleren Lötstellen, die ihre Strahlung von dem erwärmten Blechstreifen erhalten, sind gleichmäßig auf der vom Blechstreifen überdeckten Fläche angeordnet. (Diese Fläche war bei GERLACH etwa $0,3 \times 3$ qcm, bei der von G. KORNFELD benutzten Thermosaule 1×6 qcm groß.) Als Strahlungsempfänger eignet sich ein mit Platinmohr überzogener Manganinblechstreifen von etwa 2 mm Dicke wegen seines geringen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und weil Manganin geringe Thermokräfte gegen Kupfer gibt. Es müssen nämlich, da die Eichung dieser Thermosaule zweckmäßig auf elektrischem Wege erfolgt, an den in der Abbildung gestrichelt gezeichneten Manganinstreifen bei S_1 und S_2 Kupferzuleitungen angelötet werden, mittels deren er in einen Eichstromkreis eingeschaltet werden kann. Zur Eichung schickt man einen mit einem Milhampèremeter gemessenen Strom von 1 Ampère durch den Streifen, dessen Widerstand w sei. Damit kennt man die ihm zugeführte, in Wärme verwandelte Energie $E = 0,24 \cdot 1^2 \cdot w$ cal/sec. Den durch die Erwärmung hervorgerufenen Thermostrom mißt man mit dem an G_1 und G_2 angeschalteten Spiegelgalvanometer. Nachdem die Abhängigkeit der Ausschläge von den dem Meßstreifen

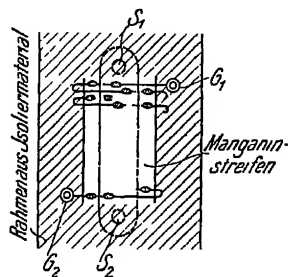


Abb. 31 Flachenthermosäule. Die gestrichelte Linie gibt den Umriss des als Strahlungsempfänger dienenden Manganinblechstreifens an. Jede zweite Lötstelle der Thermosaule ist hinter dem Manganinblechstreifen angeordnet. Es sind nur die ersten und die letzten Thermoelemente gezeichnet. G_1 und G_2 sind die Zuleitungen zu den Thermoelementen, S_1 und S_2 die Zuleitungen zu dem Manganinblechstreifen.

¹ G. KORNFELD, ZS f. wiss. Phot. 21, 66 (1921)

mitgeteilten Energiebeträgen ermittelt ist, gibt der Ausschlag des Galvanometers direkt die absolute Größe der Energie einer Strahlung an, die auf den Strahlungsempfänger fällt.¹

Beim Bolometer wird die Widerstandsänderung, die ein dünner Draht oder Blechstreifen durch die bei der Bestrahlung entstehende Erwärmung erfährt, zur Energiemessung benutzt. Eine Platinfolie von wenigen μ Dicke,²

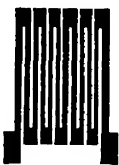


Abb 32 Bolometerstreifen

nach Art des Streifens Abb. 32 geschnitten und mit Petroleumruß oder Platinschwarz überzogen, ist auf einem Rahmen aufgekittet. Die Widerstandsänderung wird mit der WHEATSTONEschen Brücke gemessen. Die durchschnittliche Empfindlichkeit guter Bolometer-Galvanometerkombinationen beträgt etwa $5 \cdot 10^{-5}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad pro 1 mm Ausschlag bei einer Empfindlichkeit des Galvanometers von $2 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro 1 mm Ausschlag.³ LANTIER⁴ und PASCHEN⁵ erreichten bis zu $1 \cdot 10^{-6}$ Celsiusgrad Temperaturempfindlichkeit. Die WHEATSTONEsche Brücke arbeitet dann am besten, wenn die vier Brückenarme und das Galvanometer gleichen Widerstand haben. Um ein langes Wandern der Galvanometerskala durch das Fernrohr zu vermeiden, verursacht durch die ungleichmäßige Erwärmung der Bolometerarme, macht man zweckmäßig zwei benachbarte Brückenarme, eventuell auch alle vier, einander nicht nur in bezug auf den Widerstand, sondern auch bezüglich Oberfläche, Gestalt usw. gleich. Nur dann ist die Brückennullstellung für alle Stromstärken dieselbe. R. v. HELMHOLTZ verwandte vier Bolometer⁶ und bestrahlte gleichzeitig zuerst zwei diagonal gegenüberliegende Arme der Brückenordnung und dann ebenso die beiden anderen. Er erhielt so als Summe der beiden entgegengesetzten Ablenkungen einen viermal so großen Ausschlag wie bei Bestrahlung nur eines Armes. Gewöhnlich ordnet man zwei Bolometer so hintereinander an, daß die hinteren Platinstreifen in die Zwischenräume der vorderen fallen. Die Eichung des Bolometers geschieht entweder durch eine bekannte Strahlung (HERFNER-Lampe) oder indem das Bolometer durch eine bekannte elektrische Energie geheizt wird, also durch Erhöhung des Meßstromes.⁷ Die Widerstandsänderung des Bolometers bei Bestrahlung kann durch den Ausschlag des Galvanometers, der durch die Bestrahlung verursacht wird, gemessen werden oder auch dadurch, daß man die Widerstandsänderung kompensiert.

Den ersten Weg schlug E. WARBURG⁸ bei seinen Untersuchungen über den „Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen“ ein, seine bolometrische Anordnung ist in Abb. 33 skizziert. B' ist der Widerstand des bestrahlten, B'' der des unbestrahlten Armes. Jedes Bolometer besteht aus zwei Rahmenpaaren, die so hintereinander montiert sind, daß die Zwischenräume des einen von den Streifen des anderen gerade überdeckt werden. Je zwei in dieser Weise hintereinander geschaltete Rahmen bilden einen Bolometer-

¹ Thermosaulen können von den Firmen CARL ZEISS, Jena, KIPP & ZONEN, Delft in Holland, und Dr. R. HASE, Hannover [vgl. ZS.f. Physik 15, 52 (1923)] bezogen werden.

² Herstellung s. bei LUMMER und KURLBAUM, Wied. Ann. 46, 204 (1892)

³ S. Zusammenstellung bei COBLENTZ, Bull. Bur. of Standards, 4, 418 (1908)

⁴ Ann. of Astrophys. Obs. 16, 191 (1881)

⁵ Wied. Ann. 48, 272 (1893)

⁶ Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin 1889.

⁷ KURLBAUM, Wied. Ann. 65, 746 (1898) A. PAALZOW und H. RUBENS, Wied. Ann. 37, 529 (1889) G. LEIMBACH, Diss. Göttingen 1909. Ann. d. Phys. (4) 33, 308 (1910)

⁸ E. WARBURG, Sitzungsber. Berl. Akad. 1914, 872.

zweig. Die Widerstände R' (100 Ohm) und r' (5000 bis 8000 Ohm) sind einander parallel geschaltet, durch Variation von r' kann der Brückenstrom auf Null gebracht werden. R'' ist ein Widerstand von 108,7 Ohm. Die Brücke besteht aus einem Panzergalvanometer G (10,6 Ohm) und einem vorgeschalteten veränderlichen Widerstand Z (0 bis 1200 Ohm), durch den die Galvanometerempfindlichkeit geändert wird. Die ganze Anordnung wird von einem Akkumulator gespeist. Durch Änderungen seiner EMK und durch die mit der Temperatur sich ändernde Gleichgewichtslage des stromlosen Galvanometers ändert sich die Empfindlichkeit der bolometrischen Anordnung, die durch $\alpha = d\xi/dB'$ definiert ist. ξ ist der durch den Galvanometerzweig fließende Strom, dB' die Änderung von B' . Es muß also die bei einer gewissen Empfindlichkeit α_1 vorgenommene Eichung auf eine beliebige andere Empfindlichkeit α_2 reduziert werden können. Dies geschieht, indem man die durch Zuschalten von 0,1 Ohm in den Zweig R'' entstehende Galvanometerablenkung s (bei einem bestimmten Widerstand des Brückenzeuges) der Empfindlichkeit proportional setzt. Ist s_0 dieser Ausschlag bei der Eichung mit der HEFNER-Lampe, s_1 beim photochemischen Versuch, a , der bei der Empfindlichkeit α_1 durch die Bestrahlung hervorgerufene Ausschlag und a_{s_0} der bei der Eichung von der HEFNER-Lampe verursachte Ausschlag, so fällt auf das Bolometer während des Versuches pro Sekunde die Strahlungsenergie

$$E = E_0 \cdot \frac{\alpha_1 s_0}{\alpha s} [g \text{ cal}],$$

wenn E_0 die in der Sekunde bei der Eichung auf das Bolometer fallende Strahlungsenergie in g-cal ist ($E_0 = 22,6 \times 10^{-6}$ g-cal/qcm/sec in einer Entfernung von 1 m von der HEFNER-Lampe).¹

Anstatt die Galvanometerausschläge direkt als Maß der auf das Bolometer fallenden Strahlungsenergie zu nehmen, kann man auch, wie O. WARBURG und NEGELEIN,² den Ausschlag durch einen gemessenen Widerstand kompensieren und damit den Brückenstrom ξ auf Null bringen. Abb. 34 zeigt die Anordnung von O. WARBURG und NEGELEIN.³ R ist ein Widerstand, durch den die Empfindlichkeit des Galvanometers variiert wird, G ein Galvanometer, K der Kompensationswiderstand. Befindet sich die HEFNER-Lampe bei der Eichung in 1 m Entfernung von der Blendenöffnung des Bolometers und werden g qcm der Streifen bestrahlt, so fällt pro Sekunde die Strahlungsenergie $g \cdot 22,6 \times 10^{-6}$ cal auf das Bolometer.⁴

Müssen W Ohm in den Kompensationskreis gelegt werden, um bei verdunkeltem Bolometer das Galvanometer auf Null zu bringen, und sind ω Ohm zur Kompensation des Ausschlages bei Bestrahlung erforderlich, so ist die Strahlungsenergie

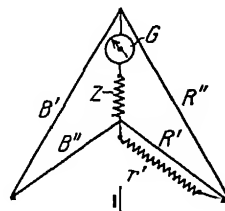


Abb 33 Bolometrische Anordnung von E. WARBURG. B' bestrahltes, B'' unbestrahltes Bolometer. R' und R'' bekannte Widerstände

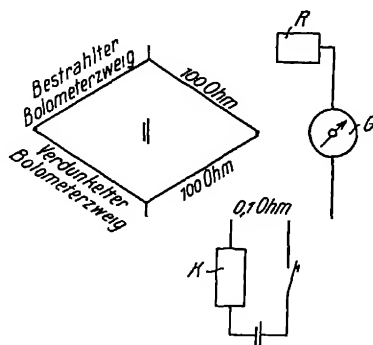


Abb 34 Bolometeranordnung von O. WARBURG. Der Brückenstrom wird durch Änderung des Widerstandes K in einem Kompensationskreis auf Null gebracht

¹ W. GERLACH, Phys. Zeitschr. 14, 577 (1913).

² ZS f. phys. Chem. 102, 235 (1922).

³ Von E. WARBURG, HUPKA und MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) 40, 609 (1913) angegeben

⁴ W. GERLACH, l. c.

$$E = \frac{W}{\omega} \quad g \cdot 22,6 \times 10^{-8} \text{ cal/sec.}$$

Diese Formel gilt aber nur, wenn die Zimmertemperatur und die Spannung der Akkumulatoren bei Versuch und Eichung dieselben sind. Ist dagegen

t	die Zimmertemperatur bei der Eichung,
t'	„ „ „ „ beim Versuch,
V_B	„ Spannung des Brückenakkumulators bei der Eichung,
V_B'	„ „ „ „ „ „ beim Versuch,
V_K	„ „ „ „ „ „ Kompensationsakkumulators bei der Eichung,
V_K'	„ „ „ „ „ „ „ „ beim Versuch,

so ist

$$E = \frac{W}{\omega \left(1 + 0,01 \frac{t-t'}{3} \right)} \cdot \frac{V_K'}{V_K} \cdot \frac{V_B}{V_B'}.$$

Wenn das Bolometer durch eine Quarzplatte verschlossen ist, so muß diese während der Eichung entfernt werden. Wird das Quarzfenster bei den Versuchsmessungen wieder eingesetzt, so ist die Messung von E zu korrigieren, indem man die Reflexion an der Grenzfläche Quarz-Luft und eventuell die Absorption im Quarzfenster bestimmt

III. Chemische Wirkungen des Lichtes vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie

14. Die Wirkung stehender Wellen. Die BOHRsche Theorie der Lichtabsorption hat sich bei der Deutung vieler photochemischer Vorgänge, wie in Kapitel IV ausgeführt werden wird, hervorragend bewährt. Aber bei der Erklärung einer Gruppe photochemischer Erscheinungen mußte sie notwendig versagen, bei jenen Vorgängen nämlich, bei denen die Erscheinung der Interferenz des Lichtes eine Rolle spielt, also allen jenen Phänomenen, welche die klassische Theorie durch die Wellennatur des Lichtes erklärte. Die Äußerung der Wellennatur bei photochemischen Vorgängen erkannte zuerst ZENKER,¹ der mit Hilfe der Undulationstheorie die BECQUERELSche Farbenphotographie erklärte. BECQUEREL hatte, auf den auch von GOTTHE in seiner Farbenlehre erwähnten Versuchen von SEEBECK mit Chlorsilberpulver fußend, farbige Photographien des Spektrums hergestellt, indem er eine metallische Silberplatte mit einer dünnen Silberchloridschicht überzog und darauf ein Spektrum entwarf. Er erhielt schöne Reproduktionen des Spektrums, die nur daran litten, daß sie vergänglich waren, weil er kein Fixiermittel fand. Eine Deutung der Farbenwiedergabe gelang ZENKER. Nach ihm wird der Lichtstrahl, der in die Silberchloridschicht eindringt, von dem Silberspiegel wieder zurückgeworfen. Auf diese Weise werden in der Schicht stehende Wellen erzeugt. Nimmt man an, daß die große chemische Wirkung in den Bäuchen der Wellen stattfindet, so müssen im monochromatischen Licht Lamellen aus den Zersetzungsprodukten entstehen, die voneinander den Abstand einer halben Wellenlänge haben. Die Richtigkeit der ZENKERSchen Theorie konnte O. WIENER² experimentell beweisen. Um die Orte der Knoten deutlich getrennt von denen der Bäuche nachweisen zu können, brachte WIENER ein nur $\frac{1}{30}$ Lichtwellenlänge dickes, auf Glas aufliegendes Chlorsilberkollodiumhautchen so vor eine gute Metallspiegel-

¹ W. ZENKER, Lehrbuch der Photochromie. Berlin 1868.

² Wied. Ann. d. Phys. 40, 203 (1890)

flache, daß es mit ihr einen sehr kleinen Winkel bildete und belichtete es mit intensivem Licht. Die lichtempfindliche Schicht durchschnitt also die Ebene der Bauche und Knoten in einem System aquidistanter Geraden, die um so größeren Abstand voneinander hatten, je kleiner der Winkel zwischen Spiegel und Kollodiumhäutchen war. Nach der photographischen Entwicklung zeigte das Häutchen tatsächlich dieses System von Geraden.¹ Dieses Ergebnis ist in doppelter Hinsicht von Interesse: Es zeigt nicht nur, daß eine photochemische Wirkung auch noch in so dünnen Schichten möglich ist, sondern auch, daß für die chemische Wirkung entweder nur der magnetische oder nur der elektrische Vektor maßgebend ist. Die Knoten und Bauche des elektrischen und magnetischen Vektors liegen nämlich gerade abwechselnd, die Knoten des einen liegen auf den Bäuchen des anderen Vektors. Waren also beide Vektoren wirksam, so hatte WIENER auf photochemischem Wege überhaupt keine stehenden Wellen nachweisen können. Nun lehrt aber die elektromagnetische Lichttheorie, daß bei der Reflexion an einem ebenen Spiegel der elektrische Vektor im Spiegel

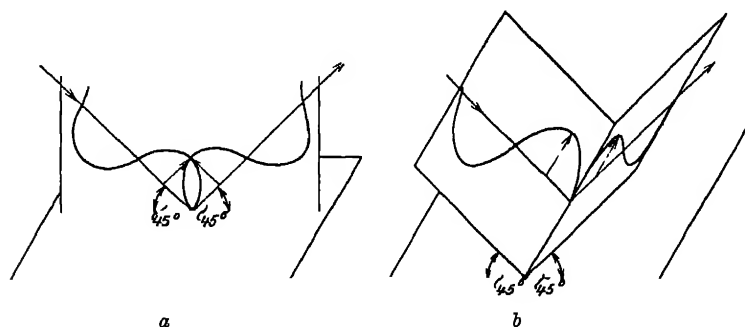


Abb. 35 Reflexion einer elektromagnetischen Welle, deren elektrischer Vektor in der Einfallsebene — Fall a — und senkrecht zur Einfallsebene — Fall b — liegt. Im Falle a entstehen keine Knoten und Bäuche wie im Falle b

selbst einen Knoten, der magnetische dagegen einen Wellenbauch hat. Andererseits fand WIENER bei Reflexion an Glas und Metall am Spiegel ein Minimum photochemischer Wirkung. Man erhält also das interessante Ergebnis, daß der elektrische Vektor die photochemische Wirkung hervorruft. Noch deutlicher beweist dies ein anderer Versuch von WIENER. Als er mit Licht, das unter 45° auf den Spiegel auffiel, die Bildung stehender Wellen untersuchte, erhielt er sie dann besonders deutlich, wenn die Polarisationssebene (des magnetischen Vektors) in der Einfallsebene des Spiegels lag. Dagegen verschwand die Wirkung vollkommen, wenn die Polarisationssebene (des magnetischen Vektors) des einfallenden Lichtes senkrecht zur Einfallsebene stand. Daraus muß man schließen, daß der die photochemische Wirkung hervorruftende Vektor der senkrecht zur Polarisationssebene (des magnetischen Vektors) liegende ist, denn stehende Wellen können sich nur dann bilden, wenn die Lichtvektoren der auffallenden und reflektierten Welle einander parallel sind, und sie senkrecht zueinander, so kann keine Interferenz eintreten (vgl. Abb. 35).

Praktisch hat LIPPMANN die stehenden Wellen dazu benutzt, farbige Photographien herzustellen. Als lichtempfindliche Schicht benutzte er eine durch-

¹ P. DRUDE und W. NERNST (Wied. Ann. 45, 460 (1892)) haben eine ähnliche Interferenzerscheinung auch bei der Fluoreszenzwirkung in einer dünnen Gelatineschicht, der Fluoreszein zugesetzt war, nachgewiesen. Die Schicht leuchtete in aquidistanten grünen Streifen.

sichtige und kornlose jod- und bromsilberhaltige Kollodiumalbuminschicht, die er auf Quecksilber legte, das den Spiegel bildete. Entwirft man auf der Platte ein Spektrum, so erblickt man nach dem Entwickeln und Fixieren der photographischen Platte annähernd wieder die Spektralfarben. In der photographischen Schicht werden an den Stellen, an denen sie mit der Wellenlänge λ (Wellenlänge in der Schicht) belichtet wurde, in Abständen von $\frac{1}{2}\lambda$ Silberschichten ausgeschieden. Betrachtet man diese Schichten im weißen Licht, so werden die Lichtwellen an jeder Silberschicht mit einer gewissen Intensität reflektiert. Die Reflexionen ergeben aber nur für jene Wellen übereinstimmende Phase und daher maximale Verstärkung, deren Wellenlänge gleich λ , $\lambda/2$ oder $\lambda/3$ usw. ist. Daher erscheint eine grubbelichtete Stelle im weißen Licht wesentlich grün, die Wellenlängen $\lambda/2$ und $\lambda/3$ liegen im unsichtbaren Ultraviolett, dagegen kann eine mit Ultrarot belichtete Stelle (sofern die Platte für Ultrarot sensibilisiert war) violett erscheinen, weil eine Welle mit der halben Wellenlänge des kurzwelligen Ultrarot zum violetten Spektralbereich gehört.¹

Haucht man eine solche Photographie an, so quillt die Schicht auf. Die reflektierenden Ebenen bekommen größere Abstände und infolgedessen verschiebt sich die Farbe nach dem roten Ende. Betrachtet man die Platte unter schiefem Einfallswinkel, so verschieben sich die Farben nach dem violetten Ende, weil die Phasendifferenz Δ zweier an zwei Flächen reflektierten Strahlen dem Kosinus des Winkels zwischen dem Strahl und der Normalen der Lamellenebene proportional ist. Bei schiefen Betrachtungswinkeln wird daher Δ kleiner. Da der Brechungsindex der Plattenschicht aber ziemlich groß ist (etwa 1,5), die einfallenden Strahlen daher auch bei fast streifendem Eintritt noch stark nach innen gebrochen werden, ist die Verschiebung der Farben nach dem Violett geringer als im ähnlichen Falle der NEWTONschen Ringe.

Statt der lichtempfindlichen Silberhaloidschicht hat man auch mit Erfolg versucht, Chromgelatineplatten zu verwenden. Durch die Wirkung der stehenden Wellen bilden sich Lamellen, die sich dadurch auszeichnen, daß sie weniger quellbar sind als die Zwischenschichten.

Der von O. WIENER erbrachte Nachweis, daß nur der elektrische Vektor photochemisch wirksam ist, läßt vermuten, daß unter geeigneten Bedingungen Licht verschiedenen Polarisationszustandes oder verschiedener Polarisationsrichtung besondere photochemische Wirkungen hervorbringen muß. Diese Bedingungen wurden z. B. bei pleochroitischen, photochemisch empfindlichen Kristallen erfüllt sein, da bei diesen die Absorption für verschieden polarisiertes Licht in verschiedenen Kristallrichtungen verschieden und die absorbierenden Moleküle nicht frei beweglich sind. Tatsächlich machte WEIGERT derartige Beobachtungen an pleochroitischen Kristallen im Anschluß an frühere Untersuchungen von MARCKWALD, STOBBE, PADOA u. a. W. MARCKWALD² beobachtete zuerst Erscheinungen, die man als Phototropie bezeichnet. Eine Reihe von organischen Verbindungen erleiden durch Belichten Farbanderungen, die im Dunkeln, besonders beim Erwärmen, wieder zurückgehen. MARCKWALD erkannte, daß die Farbanderungen auf den kristallisierten Zustand beschränkt sind, also in Lösungen oder Schmelzen ausbleiben. H. STOBBE³ entdeckte, daß die Rückverwandlung durch diejenigen Wellenlängen beschleunigt wird, die von dem verfarbten Kristall absorbiert werden. Man kann also zwei Spektralgebiete unterscheiden: das erregende und das aufhellende. Phototropieerscheinungen

¹ K. FORSTERLING, Zur Theorie der LIPPMANNschen Farbenphotographie Phys. ZS. 14, 265, 1913, 15, 225 und 940, 1914

² ZS. f. phys. Chem. 30, 143 (1899)

³ Lieb. Ann. 359, 1, 1908; Handw. d. Naturw., Artikel „Phototropie“.

zeigen z. B. das gelbe Chlorhydrat des Chinochinolins, das im Licht grün gefärbt wird, und das farblose β -Tetrachlor- α -Ketonaphtalin, das im Licht rotviolett wird. Andere Beispiele sind das Salicyldennaphthylamin, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7$, mehrere Fulgide, Stilbenderivate usw.

WEIGERT untersuchte eingehender das feste β -Tetrachlor- α -Ketonaphtalin und stellte fest, daß der rhombische bipyramidale Kristall (Abb. 36) pleochroitisch ist: Photographiert man das Absorptionsspektrum des unerregten Kristalles mit linear polarisiertem Licht, dessen elektrischer Vektor in der Richtung der c -Achse des Kristalles schwingt, so erhält man zwei deutliche Absorptionsbanden, deren Maxima bei etwa $395\mu\mu$ und $375\mu\mu$ liegen. Abb. 37 zeigt die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge. Liegt dagegen der elektrische Vektor senkrecht zur c -Achse, so erhält man im unerregten Zustand eine von $420\mu\mu$ an steil ansteigende, nach kurzen Wellen sich erstreckende Absorptionsbande, die viel stärker ist, als die erwähnten Banden bei $395\mu\mu$ und $375\mu\mu$. Die Erregung (Verfärbung) des Kristalles findet nur im kurzwelligen Spektralgebiet statt, und zwar ist sie, wenn der elektrische Vektor parallel c liegt, trotz schwächerer Absorption stärker als wenn der elektrische Vektor des erregenden Lichtes senkrecht zu c schwingt. Durch die Erregung ändert sich die Absorption für parallel c (elektrischer Vektor) polarisiertes Licht nicht, wohl aber für das senkrecht dazu schwingende: Es tritt eine Absorptionsbande im Gelbgrünen auf (Abb. 38). Die von selbst eintretende Aufhellung des verfärbten Kristalls kann durch Erwärmung oder Bestrahlung mit gelbgrünem

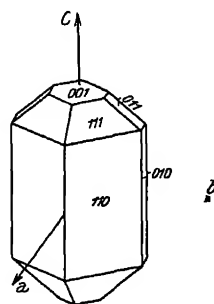


Abb 36. Kristall von β -Tetrachlor- α -Ketonaphtalin

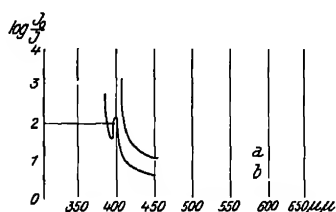


Abb 37 Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge bei einem Kristall von β -Tetrachlor- α -Ketonaphtalin Unerregter Kristall Kurve a Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\perp c$ Achse schwingt, Kurve b Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\parallel c$ schwingt

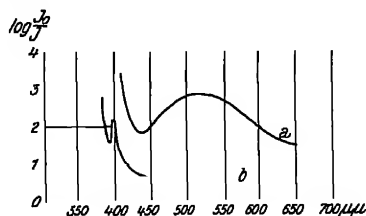
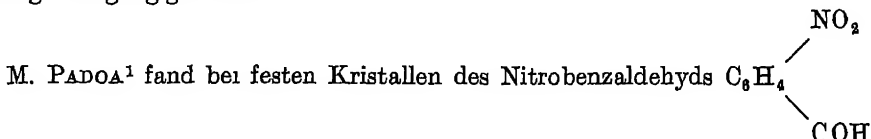


Abb. 38. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge bei einem Kristall von β -Tetrachlor- α -Ketonaphtalin Erregter Kristall Kurve a Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\perp c$ Achse schwingt, Kurve b Extinktion für Licht, dessen elektrischer Vektor $\parallel c$ schwingt

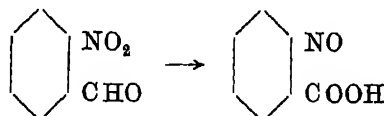
Licht erreicht werden, wirksam ist aber in Übereinstimmung mit dem GROTHUS-DRAPERSchen Gesetz nur dasjenige Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zu c schwingt. Das Achsenverhältnis des Kristalles bleibt auch bei sehr starker Erregung praktisch konstant und die LAUE-Diagramme ergeben keinen Unterschied zwischen erregtem und unerregtem Zustand. In Lösungen tritt die Phototropie nicht auf.

WEIGERT erklärte seine Versuche durch Atomverschiebungen innerhalb des Molekuls, welche durch die Strahlungsabsorption bewirkt werden. Die Verschiebungen sollen durch Beeinflussung der benachbarten Moleküle das Auf-

treten einer neuen, vorher nicht vorhandenen Absorptionsbande zur Folge haben. Wird dann bei der Aufhellung Licht absorbiert, das in den Bereich dieser neuen Absorptionsbanden fällt, so finden wieder Verschiebungen statt, welche die Verfärbung rückgängig machen.



eine ähnliche Wirkung des polarisierten Lichtes. Bei Belichtung wandeln sich diese Kristalle in o-Nitrosobenzoessäure um:



Diese Reaktion wurde von G. CIAMICIAN und P. SILBER² entdeckt und später von A. KATJAN sowie WEIGERT und seinen Schülern näher untersucht. Nach PADOA ist die Geschwindigkeit der Umwandlung je nach der Orientierung des Kristalles zur Polarisationsebene des wirksamen Lichtes verschieden. Man kann mit WEIGERT³ annehmen, daß die Reaktion nur bei einer solchen Lage des Kristalles eintritt, bei der z. B. die Richtung der Moleküle so ist, daß der elektrische Vektor des wirksamen Lichtes eine Komponente senkrecht zur Verbindungslinie der C- und O-Kerne der Carbonylgruppe hat.⁴

Die schon erwähnte von SEEBECK beobachtete Farbanpassung vorbelichteten Halogensilberpulvers war der Ausgangspunkt der Untersuchungen von BECQUEREL, ZENKER und WIENER. So befruchtend auch der ZENKERSche Gedanke war, die BECQUERELSchen auf spiegelnder Unterlage hergestellten Farbenphotographien durch die Wirkung stehender Wellen zu erklären, so unterliegt es doch keinem Zweifel, daß ZENKERS Erklärung die SEEBECKSchen Farbenphotographien nicht umfaßt. Die von CAREY LEA zuerst gründlich untersuchten, vorbelichteten Halogensilberschichten, von ihm Photohaloide genannt, müssen als kolloide Gebilde, feste Sole, bezeichnet werden. Das Dispersionsmittel ist das Silberhaloid, die disperse Phase fein verteiltes Silber. Dies läßt sich z. B. dadurch beweisen, daß man ein Gemisch von Silbersol mit Chlorsilbersol koaguliert. Man erhält dann einen Körper, der dieselben Eigenschaften wie die Photohaloide besitzt. Ähnliche feste Sole, also kolloide Verteilungen eines Metalls in einem seiner Metallsalze, sind durch die Untersuchungen von R. LORENZ und W. EITEL bekannt geworden, die sogenannten Pyrosole. WEIGERT⁵ entdeckte, daß die Photohaloide, besonders das Photochlorid, nicht nur wie schon länger bekannt, sich der Farbe des Lichtes anpassen, mit dem man sie beleuchtet, sondern, daß dem Photochlorid auch die Polarisationsrichtung des erregenden Lichtes eingeprägt werden kann. Die Versuche wurden in fol-

¹ R. Acad. dei Linc. (5), 28, 372 (1919)

² Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 35, 2040 (1901)

³ F. WEIGERT und L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926).

⁴ Über eine Anwendung dieser Vorstellung auf die Deutung der Umwandlungsgeschwindigkeit im gelösten Zustand s. F. WEIGERT und L. BRODMANN, l. c.; vgl. auch S. 74.

⁵ F. WEIGERT, Ber. d. Deutsch. phys. Ges. 21, 479, 615, 623 (1919), ZS. f. Phys. 2, 1 (1920); 3, 347 (1920), 5, 410 (1921), Ann. d. Phys. (4) 63, 681 (1920), Koll.-ZS. 28, 115 (1921), F. WEIGERT und H. POHLE ibid. 28, 153 (1921)

gender Weise angestellt Glasplatten, die mit einer dünnen Schicht einer Emulsion von Silberchlorid in Gelatine überzogen waren, wurden getrocknet und dann durch Belichten blaulichrotes Photohaloid erzeugt. Belichtet man dann eine solche Platte mit polarisiertem, gefärbtem, z. B. rotem Licht, so entsteht an der belichteten Stelle ein roter Fleck. Bei Betrachtung mit einem analysierendem Nikol erscheint der Fleck am hellsten, wenn die Schwingungsrichtung des Lichts, das durch den Nikol hindurchgeht, mit der Schwingungsrichtung des „erregenden“ Lichtes übereinstimmt, das den Fleck erzeugt hat. Liegt die Schwingungsrichtung des Nikols senkrecht zur Schwingungsrichtung des erregenden Lichtes, so erscheint der Fleck am dunkelsten, die belichtete Stelle ist also dichroitisch, d. h. sie absorbiert Licht verschiedener Polarisationsrichtung verschieden stark. Untersuchung zwischen gekreuzten Nikols zeigt, daß der Fleck doppelbrechend geworden ist, und zwar liegen die Auslöschungsrichtungen in den Schnitlinien, welche die Schwingungsebene des elektrischen und des magnetischen Vektors der erregenden, polarisierten Strahlung mit der Ebene der lichtempfindlichen Schicht bilden. Diese beiden ausgezeichneten Richtungen bezeichnet WEIGERT als die *e*- und die *m*-Richtung. Die verschiedene Änderung der Absorption in der *e*- und der *m*-Richtung, d. h. der Dichroismus, ist besonders leicht zu beobachten. Abb. 39 soll dies verdeutlichen. Auf eine Photochloridschicht ließ man durch vier kreisförmige Blenden rotes Licht einwirken, und zwar durch die linke Hälfte der ersten Blende horizontal, durch die rechte Hälfte vertikal polarisiertes rotes Licht (Fleck 1). Der Fleck 2 wurde durch vertikal, der Fleck 3 durch horizontal polarisiertes Licht erzeugt, Fleck 4 durch vertikal polarisiertes Licht, das einen Quarzkeil in Diagonalstellung passiert hatte. Dann wurden die vier Flecke auf eine photographische Platte kopiert, zuerst mit natürlichem Licht — obere Reihe der Abb. 39, bezeichnet mit *o* — dann mit vertikal polarisiertem Licht — zweite Reihe, bezeichnet mit \uparrow —, dann mit horizontal polarisiertem Licht — dritte Reihe, bezeichnet mit \rightarrow . Die Betrachtung der Abb. 39 lehrt, daß jeder Fleck am hellsten erscheint, wenn die Polarisationsrichtungen von erregendem und „analysierendem“ Licht zusammenfallen. Man kann also die Polarisationsrichtung des Lichtes direkt photographisch festlegen. Man nennt diese Erscheinung Photodichroismus. Sie tritt nicht nur bei den Photohaloiden auf. Lost man z. B. Farbstoffe, wie Malachitgrün, Fuchsin, Methylenblau, Pinachrom in einem Kollodium-Gel auf, so erhält man Schichten, die sich besonders bei kleinen Farbstoffkonzentrationen ganz ähnlich wie die Photochloridschichten verhalten.

Im folgenden sollen nur die hauptsächlichsten Eigenschaften des Photodichroismus dargestellt werden. Licht jeder Wellenlänge wirkt photodichroitisch. Jedoch ist die Wirkung am stärksten, wenn das erregende Licht rot, am schwächsten, wenn es violett ist. Bemerkenswert sind die Unterschiede, die man bei Betrachtung eines z. B. rot erregten Fleckes mit Licht verschieden gefärbten

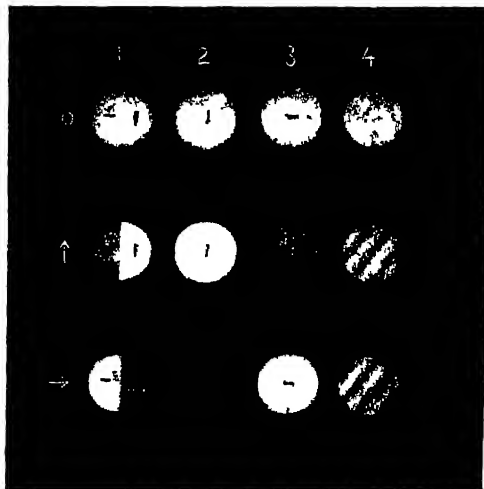


Abb. 39. Erscheinungen von Dichroismus

polarisierten Lichtes erhält. Erscheint der Fleck heller, wenn das durch den analysierenden Nikol gehende Licht dieselbe Schwingungsrichtung hat, wie das erregende Licht, so soll der Photodichroismus als normal oder positiv bezeichnet werden; dann wird die Lichtschwingung in der e -Richtung stärker durchgelassen als in der m -Richtung. Verhält sich der Photodichroismus umgekehrt, wird also in der e -Richtung das analysierte Licht stärker absorbiert als in der m -Richtung, so spricht man von negativem Dichroismus. Hat das Erregungslicht dieselbe Farbe wie das analysierende Licht, so ist, wenigstens bei nicht zu

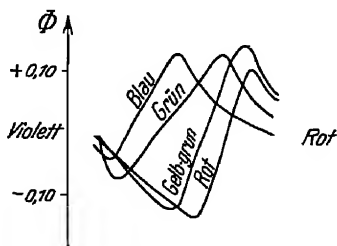


Abb. 40. Abhängigkeit des Photodichroismus von der Wellenlänge des analysierenden Lichtes

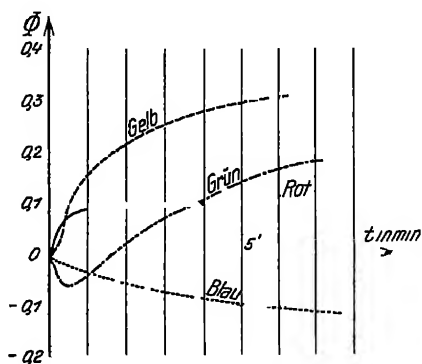


Abb. 41. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit rotem Licht

langen Erregungszeiten, der Photodichroismus stets positiv. Abb 40 gibt die Abhängigkeit des Photodichroismus (Ordinate) von der Wellenlänge des analysierenden Lichtes (Abszisse) bei kurzer Erregung wieder. Die Bezeichnungen an den Kurven — blau-grün-gelbgrün-rot — geben die Farben des erregenden Lichtes an. Der Photodichroismus ist aber nicht nur für verschiedene Wellenlängen des analysierenden Lichtes sehr verschieden, sondern ändert sich auch

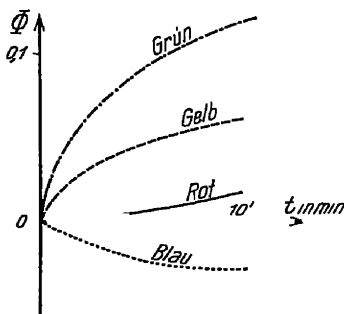


Abb. 42. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit grünem Licht

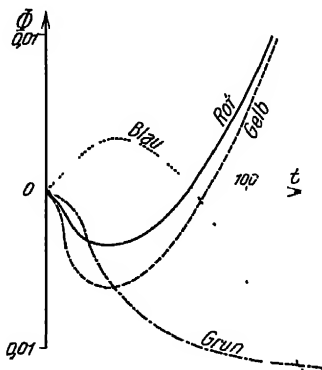


Abb. 43. Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung mit blauem Licht

stark mit der Zeitdauer der Einwirkung des erregenden Lichtes. Die Abb 41, 42 und 43 sollen die zum Teil recht komplizierten Verhältnisse anschaulich machen. Als Abszisse ist immer die Zeitdauer t der Erregung, als Ordinate der Photodichroismus eingetragen. Abb. 41 bezieht sich auf die Erregung mit rotem, Abb 42 mit grünem, Abb 43 mit blauem Licht. Die in jeder Abbildung eingetragenen Kurven rot, gelb, grün, blau geben den Verlauf des Dichroismus für verschiedene Farben

des analysierenden Lichtes in Abhängigkeit von der Erregungszeit wieder. Ähnliches Verhalten zeigen die farbstoffhaltigen Kollodiumgele.

Sehr verwickelt ist auch die Abhängigkeit der durch die Erregung erzeugten Photodoppelbrechung von der Zeitdauer der Erregung. Die erregte Schicht ist stets optisch einachsig. Die Richtung der Achse wird durch die Lage des erregenden elektrischen Vektors bestimmt: Sie liegt stets in der Schwingungsrichtung des erregenden elektrischen Vektors. Der Charakter der Doppelbrechung ist je nach Erregungsfarbe und Wellenlänge des analysierenden Lichtes verschieden, er kann sowohl positiv als auch negativ sein. Bei seitlich einfallender polarisierter Strahlung wirkt die Schicht nur dann doppelbrechend, wenn der elektrische Vektor eine Komponente in der Schichtebene hat. Steht der elektrische Vektor senkrecht zur Schichtebene, so treten zwar die Farbenanpassungen ein, aber die Schicht bleibt isotrop. Fällt natürliches Licht seitlich oder streifend auf die Photochloridschicht, so wird auch dann die Schicht doppelbrechend, und zwar steht die optische Achse senkrecht zur Einfallsebene. Das hat seinen Grund darin, daß die Projektionen des ungeordnet in der natürlichen Strahlung schwingenden elektrischen Vektors bei seitlichem Einfall in die Schichtebene eine Ellipse bilden, deren große Achse senkrecht zur Einfallsebene steht.

Es ist nicht einfach, diese verwickelten Erscheinungen zu erklären. Nach WEIGERTS Ansicht sind die Silberteilchen im Chlorsilber der Photochloridschicht mit veränderlicher „optischer Packungsdichte“ verteilt. Dabei ist die optische Packungsdichte durch das Volumen des Metalles in der Volumeneinheit des Photochlorids gekennzeichnet. Der Begriff der Packungsdichte soll alle Einflüsse zusammenfassen, welche die Metallteilchen infolge ihrer Größe, Lagerung usw. auf das Licht ausüben. Je dichter die Silberteilchen gepackt sind, je größer also die Packungsdichte, um so stärker beeinflussen sich ihre elektrischen Felder (STARK-Effekt), um so weiter soll auch das Absorptionsband im langwelligen Teil des Spektrums liegen. Bei Erregung mit Licht wird die optische Packungsdichte verändert, und zwar so, daß sie in Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Vektors verkleinert wird. Es tritt gewissermaßen in dieser Richtung eine Dehnung ein. Macht man noch mit WEIGERT die Annahme, daß in der ursprünglichen Photochloridmizelle die optische Packungsdichte nicht gleichförmig, sondern im Zentrum am größten ist und nach der Peripherie der Mizelle hin abnimmt, so kann man die Erscheinungen bei der Erregung mit linear polarisiertem, rotem Licht so erklären: Bei der Erregung ist die Absorption am größten, wo die Packungsdichte am größten ist, also im Zentrum der Photochloridmizelle. Daher ist hier auch die Dehnung am größten, und zwar in Richtung des elektrischen Vektors des erregenden Lichtes. In dieser Richtung nimmt daher die Absorption für rot ab (normaler oder positiver Dichroismus), dagegen kann die Absorption für andere Wellenlängen infolge der Verringerung der optischen Packungsdichte gesteigert werden.

Auf eine Analogie des Photodichroismus mit anderen Erscheinungen wies ZOCHER¹ hin. Er machte die Beobachtung, daß dünne, durchsichtige Silber Spiegel auf Glasplatten durch Polieren dichroitisch gemacht werden können. Für rotes Licht ist der Dichroismus meist positiv, und nimmt nach kürzeren Wellen hin ab und wird für blaues Licht negativ. Überdies ist der Dichroismus der Spiegel von der Größe der Silberteilchen abhängig. Der Vergleich der Tabelle 7, die einige Ergebnisse von ZOCHER zusammenstellt, mit den Kurven von WEIGERT (Abb 40) zeigt die Ähnlichkeit beider Erscheinungen.

¹ H. ZOCHER, Naturw. 13; 1015 (1925).

Tabelle 7. Dichroismus polierter Silberspiegel

Farbe des durchgehenden Lichts	Dichroismus für			
	Rot	Gelb	Grün	Blau
rötlichbraun	+	+	+	—
violett	+	+	—	—
blau	+	—	—	—
grün	— (?)	—	—	—

So fand WEIGERT bei Blauerregung für fast alle Wellenlängen des analysierenden Lichtes positiven Dichroismus, nach ZOCHER ist beim rötlichbraunen (also blau absorbierenden Silberspiegel) der Dichroismus im allgemeinen positiv.

Eine Wirkung zirkular polarisierten Lichtes auf Photochloridschichten konnte WEIGERT nicht finden, aber bei der Fortführung seiner Versuche stellten H. ZOCHER und K. COPER¹ fest, daß man zirkularen Dichroismus und optische Aktivität erhält, wenn man hindemittelfreie Photochloridschichten benutzt. Sie schlugen auf dünnen Glasplatten aus einer ammoniakalischen Silberartratlösung Silber nieder und wandelten die entstandenen Silberspiegel durch Chlorieren in Silberchloridschichten um. Durch Belichten wurden daraus rötlich gefarbte Photochloridschichten hergestellt. Belichtet man diese mit zirkular polarisiertem Licht, so zeigt der dabei entstehende Fleck außer zirkularem Dichroismus (d. h. verschieden starker Absorption für rechts- und links-zirkular polarisiertes Licht) auch eine Drehung der Polarisationssebene. Damit ist zum ersten Male ein optisch aktives Medium durch ein rein physikalisches Mittel erzeugt worden. Diese Tatsache hat im Hinblick auf das Problem der Synthese der molekularen Asymmetrie eine gewisse Bedeutung.²

Auch auf ein anderes biologisches Problem wirft die Entdeckung des Photodichroismus neues Licht. WEIGERT³ wies auf die Ähnlichkeit zwischen dem Photodichroismus und dem Verhalten der Netzhaut des Auges hin. Verdünnte Farbstofflösungen in Kollodium zeigen für alle Farben einen starken Photodichroismus, während die konzentrierten nur für die Wellenlängen, die von ihnen absorbiert werden, dichroitisch sind. Ein ähnlicher Unterschied besteht zwischen den Zapfen und Stäbchen der Netzhaut des Auges. Während die Zapfen, die Organe des Farbensehens, keinen Farbstoff in merklicher Menge enthalten, aber gegen Licht verschiedener Farbe empfindlich sind, enthalten die farbenunempfindlichen Stäbchen, die Organe des Hell-Dunkel-Sehens, den als Sehpurpur bezeichneten Farbstoff. Man kann annehmen, daß auch die Zapfen einen Farbstoff enthalten, der jedoch nur in geringer Menge vorhanden ist, und daß diese Farbensehorgane den verdünnten Farbstoff-Gelen mit photodichroitischen Eigenschaften vergleichbar sind. Vielleicht ist auch das Verhalten der farbigen Nachbilder, welche durch intensives farbiges Licht auf der Netzhaut hervorgerufen werden, der Änderung des Photodichroismus mit der Dauer der Erregung analog.

Nach einer spezifischen Wirkung des Polarisationszustandes des Lichtes auf photochemische Reaktionen ist in neuerer Zeit häufiger gesucht worden. E. SEMMENS⁴ fand, daß die Hydrolyse von Starkekörnern in polarisiertem

¹ Sitzber. Pr. Akad. d. Wiss. 23, 426 (1925)

² Vgl. hierzu A. BYCK, Naturw. 13, 17 (1923), ZS. f. phys. Chem. 49, 641 (1904); G. BREIDIG, ZS. f. angew. Chem. 36, 456 (1923).

³ ZS. f. Elektrochem. 27, 481 (1921), Pflug. Arch. 119, 177 (1921)

⁴ Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 954 (1923).

Licht schneller fortschreitet als in natürlichem. Nach E. C. C. BALY und E. SEMMENS¹ werden Starkekörner unter dem Einfluß polarisierten Lichtes hydrolysiert. Bei diesen Versuchen wurde für Kartoffel- und Maisstarke Diastase benutzt, für Weizenstarke genügt das natürliche Enzym. Wie es scheint, gibt es biologische Vorgänge, die in polarisiertem Licht anders ablaufen als in natürlichem. Kolonien von Photobacterium phosphorescens leuchten nach MORRISON starker, wenn sie in polarisiertem statt gewöhnlichem Licht derselben Intensität wachsen und MACHT fand ähnliches Verhalten bei anderen Bakterien².

IV. Die Quantenregeln in der Photochemie

A. Das photochemische Äquivalentgesetz und seine Folgerungen

Damit eine chemische Reaktion zwischen reaktionsfähigen Molekülen zustandekommen kann, müssen die Moleküle einander berühren, d. h. im Sinne der kinetischen Gastheorie miteinander zusammenstoßen. Das Zusammentreffen von Molekülen ist aber in den meisten Fällen noch nicht die hinreichende Bedingung für eine chemische Reaktion, denn die Zahl der Zusammenstöße, die zwei Molekülsorten in einem Gasgemisch erleiden, ist nach den Methoden der kinetischen Gastheorie berechenbar und so groß (etwa 10^{14} pro Sekunde für ein Gasgemisch von etwa Atmosphärendruck), daß alle Reaktionen fast momentan, explosionsartig, verlaufen müßten. Man muß also annehmen, daß dem Reaktionsablauf ein gewisser Reaktionswiderstand entgegensteht, der bewirkt, daß nur ein kleiner Bruchteil aller Zusammenstöße in dem Sinne „erfolgreich“ ist, daß er zum chemischen Umsatz führt. BOLTZMANN war der Ansicht, daß zwei Moleküle immer nur dann in Reaktion treten, wenn sie beim Zusammenstoß einander gewisse empfindliche Bezirke ihrer Oberfläche zukehren. Aber auch diese Annahme ist noch nicht hinreichend, um die bei der Untersuchung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu erklären, denn die BOLTZMANNschen „Empfindlichkeitsbezirke“ wurden zwar erklären, warum nur ein Bruchteil α der Stöße erfolgreich ist, aber dieser Bruchteil α wäre temperaturunabhängig. Man mußte erwarten, daß alle Reaktionsgeschwindigkeiten nur insoweit von der Temperatur abhängen, als durch die Erhöhung der Temperatur auch die Stoßzahl erhöht wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde daher der Zahl der Zusammenstöße, d. h. der Wurzel aus der absoluten Temperatur, proportional sein (die Geschwindigkeit wurde sich für einen Celsiusgrad nur um 0,7% ändern), während die meisten Reaktionsgeschwindigkeiten um etwa 10% pro Grad größer werden. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, führte ARRHENIUS³ den Begriff der „aktiven“ Moleküle ein, d. s. diejenigen Moleküle, die eine gewisse Mindestenergie besitzen. Diese Mindestenergie W , auch „Aktivierungswärme“ genannt, muß ein Molekül (oder Molekelpaar) besitzen, um reaktionsfähig zu sein. Sie ist für jede Reaktion eine charakteristische Konstante. ARRHENIUS setzte die Zahl der aktiven Moleküle proportional $e^{-\frac{W}{kT}}$ (k = BOLTZMANNsche Konstante). Daher ist die Zahl der wirklich zur Reaktion führenden Zusammenstöße zweier Moleküle A und B

$$K = \alpha \cdot Z_{AB} \cdot e^{-\frac{W}{kT}},$$

¹ Proc. Roy. Soc. 97, 250 (1924), Nature 1925, S. 817

² W. KUHN und E. BRAUN (Naturw. 17, 227 [1929]) gelang es, aus racemischem α -Brompropionsäureäthylester durch Bestrahlen mit zirkular polarisiertem Licht optisch aktive Substanz zu erzeugen

³ ZS. f. phys. Chem. 4, 226, 1888.

wenn mit α der BOLTZMANNsche „sterische Faktor“, herrührend von den Empfindlichkeitsbezirken, und mit Z_{AB} die Zahl aller gaskinetisch berechneten Zusammenstöße bezeichnet wird. Die Einführung des Faktors $e^{-\frac{W}{kT}}$ ergibt eine starke Temperaturabhängigkeit, wie sie auch beobachtet wird. Bei nicht photochemischen Reaktionen, den „Dunkelreaktionen“, hat man sich vorzustellen, daß die Aktivierungsenergie W in irgend einer Weise durch thermische Zusammenstöße in einem Molekül aufgebraucht wird. Aus den Temperaturkoeffizienten der Reaktionen läßt sich W in einigen einfacheren Fällen berechnen.

Bei den photochemischen Reaktionen sind wir in gewissen Grenzen imstande, d. h. sofern überhaupt Licht absorbiert wird, dem reagierenden System bekannte Energiebeträge durch Strahlung zuzuführen. Hierauf beruht die Bedeutung der Untersuchung photochemischer Reaktionen für die chemische Kinetik. Thermische und photochemische Reaktionen sind also insofern analog, als bei beiden einem Molekül (oder Molekelpaar) eine gewisse Mindestenergie zugeführt werden muß, um die Reaktion zu ermöglichen. Bei den thermischen Reaktionen wird diese Energie aus dem thermischen Energieinhalt des Systems genommen, bei den photochemischen von außen durch Strahlung zugeführt.

Die Frage, ob sich aus dem Betrag der absorbierten Lichtenergie die Größe des chemischen Umsatzes berechnen läßt, konnte erst dann in Angriff genommen werden, als die Quantentheorie die quantenhafte, diskontinuierliche Lichtabsorption forderte. Nach der klassischen Theorie konnte man nämlich annehmen, daß alle vom Licht getroffenen Moleküle am Absorptionsakt teilnehmen. Dem gegenüber hat die Theorie der quantenhaften Lichtabsorption gelehrt (PLANCK 1900, EINSTEIN 1905), daß, wenn eine Substanz Licht absorbiert, nur wenige Moleküle bzw. Atome die Strahlungsenergie aufnehmen, und zwar derart, daß die Moleküle in einen physikalisch veränderten energiereicheren Zustand übergehen. In diesem „beanspruchten“ Zustand sind die Moleküle im allgemeinen wegen ihres erhöhten Energieinhaltes, der sie bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen zur Lösung von chemischen Bindungen befähigt, auch reaktionsfähiger.

W. NERNST¹ wies darauf hin, daß man bei eingehender Untersuchung der Lichtwirkung auf die photographische Platte schon längst hätte erkennen können, daß bei Bestrahlung eines lichtabsorbierenden Stoffes nicht etwa alle vorhandenen Moleküle am Absorptionsakt teilnehmen, sondern nur wenige ausgezeichnete. Belichtet man nämlich eine photographische Platte mit schwachem Licht, so konnte man bei Annahme gleichmäßiger Absorption durch alle $AgBr$ -Moleküle und bei ungefährender Kenntnis der Größe eines Bromsilbermoleküls annähernd ausrechnen, wieviel Energie jedes einzelne Molekül pro Sekunde höchstens absorbiert. Da andererseits die Energie bekannt ist, die einem Bromsilbermolekül zugeführt werden muß, um es in die Atome zu spalten, läßt sich errechnen, daß es bei sehr schwacher Belichtung z. B. Monate dauern würde, bis die Bromsilbermoleküle die zum Zerfall nötige Energie aufgespeichert haben, d. h. bis sie zerfallen können. Nach der alten Auffassung wurde das Licht daher erst nach monatelanger Bestrahlung eine Schwarzung hervorrufen, dann allerdings plötzlich eine sehr starke, dagegen beobachtet man aber, daß schon nach sehr kurzen Belichtungszeiten eine gewisse kleine Zahl von Bromsilbermolekülen zersetzt wird.

Aus dem Betrag der pro Zeiteinheit absorbierten monochromatischen Strahlungsenergie E läßt sich nach der Quantentheorie die Anzahl der pro

¹ Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., 1926, S 903.

Sekunde „beanspruchten“ Moleküle in folgender Weise errechnen: Die Strahlungsenergie E läßt sich in n -Quanten der Größe $h \cdot \nu$ aufteilen

$$(1.) \quad E = n \cdot h \cdot \nu \quad h = \text{PLANCKSches Wirkungsquantum} = 6,55 \times 10^{-27} \text{ Erg sec}$$

$$\nu = \text{Frequenz} = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \times 10^{10}}{\lambda} \text{ sec}^{-1}$$

Bei der Absorption von Strahlung kann ein einzelnes Molekül nur genau ein Quantum $h \cdot \nu$ absorbieren. Wird also von einem System pro Sekunde die Strahlungsenergie $E = n \cdot h \cdot \nu$ absorbiert, so werden pro Sekunde n -Moleküle beansprucht. Die Beanspruchung einer Molekel hängt also lediglich von der Frequenz ν ab, und ein Molekül nimmt bei einer Anregung um so größere Energiebeträge auf, je größer die Frequenz des absorbierten Lichts, je kleiner also die Wellenlänge ist. Eine einfache Überschlagsrechnung zeigt schon, wie sehr der Energieinhalt eines durch Licht beanspruchten Moleküls von dem eines normalen Moleküls abweicht. Die mittlere kinetische Translationsenergie einer Gasmolekel bei 20°C ist nur der 163. Teil desjenigen Energiequantums, das ein Molekül bei Absorption der Wellenlänge $\lambda = 200 \mu\mu$ aufnimmt. Man mußte ein Gas auf eine Temperatur von etwa 47000° bringen, damit die mittlere kinetische Energie der Moleküle einen Betrag erreicht, der dieser Energieerhöhung entspricht. An Stelle der oben erwähnten, für das Zustandekommen thermischer Reaktionen notwendigen und aus dem thermischen Energieinhalt genommenen Aktivierungsenergie W tritt also bei den photochemischen Reaktionen die der Strahlung entnommene Energie $h \cdot \nu$. Die Anzahl der reaktionsfähigen Moleküle ist daher bei Lichtreaktionen im Gegensatz zu jenen von der Temperatur weitgehend unabhängig, nämlich insoweit, als die Absorptionsfähigkeit der Moleküle durch Temperaturerhöhung nicht geändert wird. Die daraus entspringenden Folgerungen für die Theorie der Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen sollen später besprochen werden.

Im idealen Fall, daß alle beanspruchten Moleküle, aber auch nur diese, chemisch reagieren, wird sich pro absorbiertes Quantum $h \cdot \nu$ ein Molekül umsetzen, d. h. die absorbierte Strahlungsenergie $E = n \cdot h \cdot \nu$ ist n in Reaktion tretenden Molekülen „äquivalent“. In diesem Satz ist das nach EINSTEIN benannte „photochemische Äquivalentgesetz“ enthalten, zu dem EINSTEIN 1912 in Erweiterung der Theorie des von ihm im Jahre 1906 aufgestellten Gesetzes der Lichtelektrizität geführt wurde. Historisch muß bemerkt werden, daß schon vor ihm J. STARK¹ quantentheoretische Überlegungen auf photochemische Vorgänge übertrug. Allein der Umstand, daß seine Bemerkungen gelegentlich in physikalische Arbeiten eingestreut waren und deshalb nicht hinreichend beachtet wurden, und des weiteren, daß die exakte thermodynamische Ableitung der Beziehung erst durch EINSTEIN erbracht wurde, führte dazu, daß sich die Bezeichnung „EINSTEINSches Äquivalentgesetz“ einbürgerte. Durch STARKS Überlegungen angeregt, versuchte M. BODENSTEIN² eine Klassifizierung der photochemischen Reaktionen und an Hand des bis dahin vorliegenden Materials eine Prüfung des Äquivalentgesetzes.

Die Forderung, daß die Absorption der Strahlung

$$E = n \cdot h \cdot \nu \quad (1)$$

n in Reaktion tretenden Molekülen äquivalent ist, ist bei Kenntnis von E und ν experimentell prüfbar. Aber noch ein anderer Schluß läßt sich aus dem photo-

¹ Phys. ZS. 9, 889, 894 (1908), s. a. „Prinzipien der Atomdynamik“ II. 207 (1911).

² ZS. f. phys. Chem. 85, 329 (1913).

chemischen Äquivalentgesetz ziehen. Wenn überhaupt eine Photoreaktion unter der Einwirkung verschiedener Wellenlängen möglich ist, muß, wenn immer dieselbe Strahlungsenergie E absorbiert wird, im kurzwelligen Licht, also bei großem ν_1 , mithin auch großem $h\nu_1$, die Anzahl der umgesetzten Moleküle n kleiner sein, als wenn Strahlung der kleineren Frequenz ν_2 , also langwelliges Licht wirkt, denn wegen der Beziehung

$$E = n_{\text{kurzwell.}} \cdot h\nu_1 = n_{\text{langwell.}} \cdot h\nu_2 \quad \dots \dots \dots (2)$$

läßt sich E in mehr Strahlungsquanten der kleineren Frequenz ν_2 als in solche der größeren ν_1 teilen:

$$n_{\text{kurzwell.}} < n_{\text{langwell.}} \quad \dots \dots \dots (3)$$

Dieses auf den ersten Blick überraschende Ergebnis hat mit der Reaktionsfähigkeit, die ja im kurzwelligen Licht im allgemeinen zunimmt, nichts zu tun, es regelt nur die auf die gleiche absorbierte Strahlungsenergie bezogene Ausbeute. Auch diese zweite Forderung ist der experimentellen Prüfung zugänglich.

E. WARBURG¹ gab dem photochemischen Äquivalentgesetz eine für die Anwendungen bequeme Form. Es ist die Ausbeute einer photochemischen Reaktion pro eine eingestrahle cal ($E = 1 \text{ cal}$) das „indizierte photochemische Äquivalent“ nach (1)

$$p = \frac{1}{h\nu} \text{ Moleküle/Erg} = \frac{\lambda}{28370} \text{ Mole/cal } (\lambda \text{ in } \mu), \quad \dots \dots \dots (4)$$

p ist also die nach der Theorie zu erwartende Anzahl der primär beanspruchten Moleküle, wenn die absorbierte Strahlungsenergie 1 g-cal beträgt. Vergleicht man hiermit den durch das Experiment gefundenen Stoffumsatz φ in Molen pro absorbierte cal, den E. WARBURG das „effektive photochemische Äquivalent“ (spezifische photochemische Wirkung) nennt, so muß das „Güteverhältnis“

$$\gamma = \frac{\varphi}{p} \quad \dots \dots \dots (5)$$

gleich 1 sein oder in der Nahe von 1 liegen, wenn das Äquivalentgesetz erfüllt ist. $\gamma = \frac{\varphi}{p}$ wird auch wohl die „Quantenempfindlichkeit“ genannt. Folgen auf den primären, im engeren Sinne photochemischen Prozeß weitere chemische Reaktionen, so wird $\varphi > p$, also

$$\gamma > 1;$$

aber bei Kenntnis der sekundären Reaktionen wird das Güteverhältnis wieder berechenbar und so doch eine Prüfung der Theorie möglich

Ist Q die zur Herbeiführung der Reaktion notige Mindestenergie pro Mol, die der Strahlung entzogen werden muß (s. o.), so läßt sich die Grenzwellenlänge angeben, unterhalb derer das wirksame Spektralgebiet liegen muß, und zwar aus der Gleichung

$$N h \cdot \frac{c}{\lambda} = N \cdot h \nu > Q \quad (N = 6,06 \times 10^{23}) \quad \dots \dots \dots (6)$$

Nach Formel (3) oder (4) wächst zwar das indizierte photochemische Äquivalent mit wachsender Wellenlänge, aber bei $\lambda = \frac{n \cdot h \cdot c}{Q}$ muß die Reaktion scharf nach Null abfallen, eine Forderung, die bisher nicht bestätigt wurde ²

¹ ZS. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).

² Vgl. hierzu die Ausführungen auf S. 71

Noch einen zweiten Weg kann man zur Untersuchung der Gültigkeit des Äquivalentgesetzes einschlagen. Aus Gleichung (2) oder (4) folgt nämlich für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dn}{dt} = v_{\text{theor}} = \frac{\lambda}{28370} \cdot \frac{dE}{dt} \quad (7)$$

Zur Prüfung muß man also die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit v mit der nach (7) berechneten vergleichen, also außer dem Stoffumsatz die pro Zeiteinheit absorbierte Energie in absolutem Maß bestimmen. Beide Prüfungsmethoden sind einander gleichwertig.

In dem Diagramm Abb. 44 ist zur Orientierung die Größe $Q = N \cdot h \cdot \nu$ (Gleichung 6) als Funktion der Wellenlänge aufgetragen.

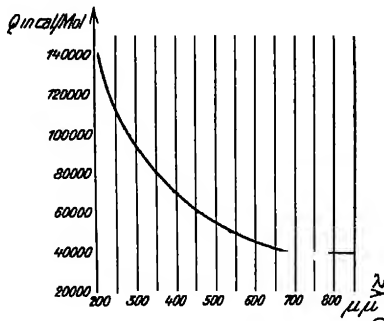


Abb. 44. Abhängigkeit der Größe $Q = N \cdot h \cdot \nu$ von der Wellenlänge

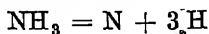
B. Experimentelle Prüfungen des Äquivalentgesetzes

Die ersten quantitativen Experimente führte E. WARBURG in den Jahren 1911 bis 1918 aus. Seitdem ist die Anzahl der Prüfungen des EINSTEINSchen Gesetzes beständig gewachsen. Tabelle 8 gibt die Resultate der bisher vorgenommenen Untersuchungen wieder, von denen im folgenden einige eingehender besprochen werden sollen.

15. Die Ammoniakzersetzung. E. WARBURG benutzte bei seinen Versuchen die ultraviolette Zinkfunkenstrahlung als Lichtquelle. Die Strahlung wurde spektral zerlegt, in einigen Fällen auch zweimal, um die Homogenität zu erhöhen, und fiel dann auf einen Fluoreszenzschirm, durch dessen schmalen Spalt die gewünschten Linien ausgesondert wurden.

Die pro Sekunde austretende und vom Reaktionsgemisch absorbierte Strahlung wurde bolometrisch bestimmt (s. o.), der Umsatz gemessen und dann die Ausbeute berechnet. Die Untersuchung der Ammoniakzersetzung,¹ die unter Volumvermehrung verläuft, geschah mit Hilfe eines Differentialmanometers. Von zwei möglichst gleichen Zellen, die durch ein Quecksilbermanometer miteinander verbunden sind, wurde nur die eine bestrahlt. Infolge der Zersetzung steigt in ihr der Druck, und die Druckdifferenz, also auch der Umsatz, kann am Manometer verfolgt werden. Die benutzte Strahlung reichte von $\lambda = 203$ bis $214 \mu\mu$ mit dem Schwerpunkt bei $207 \mu\mu$. Das effektive photochemische Äquivalent φ berechnet sich zu $0,172 \times 10^{-5}$ Mol/cal. Dagegen ist das indizierte Äquivalent, also der nach der Theorie zu erwartende Umsatz $n = 0,73 \times 10^{-5}$ Mol/cal und das Guteverhältnis $\gamma = \frac{\varphi}{n}$ ungefähr $\frac{1}{4}$. Entweder ist also das EINSTEINSche Gesetz nicht gültig oder unkontrollierbare Dunkelvorgänge verkleinern die Ausbeute.

Die Annahme einer direkten Spaltung



ist unhaltbar, da die Dissoziationswärme des Ammoniaks (154300 g-cal) größer ist als das Energiequantum der benutzten Wellenlänge (für $\lambda = 207 \mu\mu$ 137300 g-cal). Wohl aber ist dieses mehr als ausreichend, die Reaktion $2 \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ zu ermöglichen, bei der freie Atome nicht auftreten und

¹ Berl. Akad. Ber. 1911, 746

Tabelle 8. Quantenausbeute bei Lichtreaktionen

No.	Reaktion	Güte- verhältnis γ	Licht der Wellenlänge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autor
Reaktionen im Gasraum					
1.	$2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	0,23	209	konstant bei P_{NH_3} -Änderungen 50:1 ($\text{N}_2 + \text{H}_2$)	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1911, 746
		0,45	202 bis 214 (20° C)	Druck zwischen 5 und 900 mm ohne Ein- fluß. H_2 -Überschuß hebt Temp.-Wir- kung auf	W. KUHN, Compt. rend. 178, 708 (1924)
		3,0	202 bis 214 (500° C)		
		0,1	206 (20° C)		
		3,1	209		
2	$3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}_3$	1,7	253	bei 47,5 atm.; kleiner bei 125 und 300 atm. bei 47,5 atm. und 124 atm., < 1 bei 300 atm.	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1914, 872 u. ZS. f. Elektro- chem. 27, 133 (1921)
3.	$2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$	0,28	253	$\left. \begin{array}{l} \text{für geringe O}_3\text{-Konz.;} \\ \text{bei hohen O}_3\text{-Konz.} \\ \text{in O}_2\text{-Gemischen} \end{array} \right\}$ $\left. \begin{array}{l} \text{in N}_2 \text{ und O}_2 \text{ kann} \\ \text{ } \gamma \text{ 3,5 bzw. 2,6 be-} \\ \text{tragen. Feuchtigkei} \\ \text{erhöht den Wert von } \gamma \end{array} \right\}$	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1913, 644
		1,07	253		
		1,7	253		
			rotes Licht		G. KISTIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1925)
4.	$2 \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$	2,08 2,00	207 253	$\left. \begin{array}{l} \gamma \text{ in weiten Grenzen von den Konz. ab-} \\ \text{hängig} \\ \text{ } \gamma \text{ zwischen 10 und 400 mm unabhängig} \\ \text{ } \gamma \text{ vom HBr-Druck} \end{array} \right\}$	E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1916, 314
5	$2 \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$	1,97	207		E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 300
		2,08	253	unabhängig von H_2 - und N_2 -Zusätzen bis zu 2,5 atm.	M. BODENSTEIN und F. LIENEB- WEG, Zeitschr. f. phys. Chem. 119, 123 (1926)
		2,06 2	283		

6	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	2,1 bis 2,5 ~ 2	460		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 2238 (1923) M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925) L. PUSCH, ZS. f. Elektrochem. 24, 336 (1918) K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923) M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 130, 422 (1927)
7.	$\text{Br}_2 + \text{Hexahydro- benzol}$	~ 1	470		
8.	$\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$	2 bis 3	420		
9.	$\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{COCl}_2$	1000 bis 1500 10 bis 150	436	bei feuchten Gasen	
			436	bei sehr trockenen Gasen, γ nimmt mit wachsender Cl_2 -Konz. zu O_2 hemmt die Reaktion 1% O_2 anwesend	
		2700	420		K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923) G. KORNFELD und MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925)
10	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$	10^4 bis 10^5	436		A. COEHN und G. HEYMER, Naturwiss. 14, 299 (1926) G. KORNFELD und STEINER, ZS. f. Phys. 45, 325 (1927)
		2 bis 7	300	bei sehr trockenen Gasen	

Sensibilisierte Reaktionen im Gasraum

	Sensibilisator				
11.	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	Cl_2	2	420	von der O_3 -Konz. praktisch unabhängig K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
12.	$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$	Br_2	31	420	von der O_3 -Konz. praktisch unabhängig K. F. BONHOEFFER, ZS. f. Phys. 13, 94 (1923)
13	$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	Cl_2	2		M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKY, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925)

Nr.	Reaktion	Lösungs- mittel	Gütev- hältnis γ	Licht der Wellen- länge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Autoren
Reaktionen in Flüssigkeiten						
14	$2 \text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + \text{O}_2$	CCl_4	0,83 bis 1,02	445		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
15	$2 \text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{O}_2$	CCl_4	0,74 bis 0,92	445	Konz. Änderungen 10:1 haben keinen Einfluß	BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
16.	$2 \text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$	CCl_4	0,9 bis 4	445		BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 1199 (1923)
17.	Nitrosylchlorid- zersetzung	CCl_4	0,5	445		BOWEN und SHARP, Journ. Chem. Soc. London, 127, 1026 (1925)
18.	Anthracen \rightarrow Dianthracen	Benzol Toluol } Xylol }	0,254 0,228	366 313	abhängig von der Konzentration	F. WEIGERT, Naturw. 15, 124 (1927)
19.	$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_2$	H_2O	0,25 0,17 0,024 0,5	207 253 282 313	Für $n/3 \text{KNO}_3$. Bei geringeren Konzentrationen kleine Werte für γ	F. WEIGERT, Naturw. 15, 124 (1927) E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1228
20.	KMnO_4 Zersetzg.	H_2O				RIDEAL und NORRISH, Proc. Roy. Soc. 103, 342 (1923)
21.	$\text{K}_2\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ Zersetzung	H_2O	1,5	366	Praktisch unabhängig von der Konzentration	VRANEK, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1917)
22.	H_2O_2 Zersetzung	H_2O	7 bis 80	311	abhängig von Konz. und Acidität	G. KORNFIELD, ZS. wiss. Phot. 21, 66 (1922)

23.	Uranylformiat- Zersetzung	H ₂ O	0,4	420	HART, ZS. f. phys. Chem. 92, 513 (1918) BÜCHER, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924) BÜCHER, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924)
24.	Uranyloxalat- zersetzung	H ₂ O	1,07	420	unabhängig von der Konzentration
			50	254	bei sehr verdünnten Lösungen und An- wesenheit von Luft
25	Maleinsäure → Fumarsäure	H ₂ O	0,03	207	für 0,01 mol. Lösungen; γ nimmt bei niedrigeren Konzentrationen zu
26.	Fumarsäure - → Maleinsäure	H ₂ O	0,04 0,03 0,11	253 282 207	für 0,01 mol. Lösungen γ nimmt bei niedrigeren Konzentrationen ab
27	PtCl ₄ -Zersetzung	H ₂ O	0,10 0,13 4	253 282 254	für 2,10 ⁻⁷ Mol/cm
28	CH ₃ Cl. COOH- Hydrolyse	H ₂ O	0,3	254	für 0,2.10 ⁻⁷ Mol/cm γ außer von der Konzentration auch von der Wellenlänge abhängig
29	CH ₃ BrCOOH- Hydrolyse	H ₂ O	0,32 bis 0,35	254	schwächere Lösungen als bei CH ₃ Cl. COOH
30.	Aceton-Hydro- lyse	H ₂ O	1360	230	RUDEBERG, ZS. f. Phys. 24, 247 (1924) v. HENRI und WURMSER, C. r. 156, 1012 (1913)
31.	Cl ₂ + Toluol		27,5	405	bei — 80° C BOOK und EGGERT, ZS. f. Elektrochem. 29, 521 (1923)

Nr	Reaktion	Lösungs- mittel	Gitterver- hältnis γ	Licht der Wellen- länge λ in $\mu\mu$	Bemerkungen	Author
Reaktionen in Flüssigkeiten						
32	$\text{Fe}^{++} + \text{J}_2$	H_2O	~ 1	579		RIDEAL und WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. London 127, 258 (1925)
33.	$\text{Cl}_2 + 2 \text{CCl}_3\text{Br}$ $\rightarrow 2 \text{CCl}_4 + \text{Br}_2$	CCl_4	~ 1	470	bei niedrigen CCl_3Br -Konzentrationen wird $\gamma < 1$	W. NODDACK, ZS. f. Elek- trochem. 27, 359 (1921)
34.	$\text{Cl}_2 + 2 \text{CCl}_3\text{Br}$ $\rightarrow 2 \text{CCl}_4 + \text{Br}_2$	SiCl_4	~ 1	470	bei niedrigen CCl_3Br -Konzentrationen wird $\gamma < 1$	H. GRÜSS, ZS. f. Elektrochem. 20, 144 (1923)
35.	$\text{J}_2 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	H_2O	25	blaues Licht		BERTHOUD und BELLENOT, Helv. chim. acta 7, 307 (1924)
36.	Zersetzung von Ferralsalzen	H_2O	3 bis 100	313 bis 436	abhängig von Wellenlänge und Konzen- tration	WINTNER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1914)
37.	o-Nitrobenzal- dehyd \rightarrow o-Nitroso- benzoesaure	Azeton	0,5	436 405 366	unabhängig von der Konzentration	F. WEIGERT und BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926)
38.	Br_2 -Anlagerung an Malenester		~ 8		unabhängig von Br_2 -Konzentration.	J. EGGERT (zus. mit BO- RNSKI, WACHHOLZ und SCHEIDT) Phys. ZS. 25, 865 (1924), 26, 865 (1925)
39.	$2 \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ flüssig		~ 2	313		M. BODENSTEIN und F. LIENE- WEG, ZS. f. phys. Chem. 119, 123 (1926)

E. WARBURG und W. RUMP,
ZS. f. Phys. 47, 305 (1928)
E. WARBURG und W. RUMP,
ZS. f. Phys. 47, 305 (1928)

für 1 n Lösungen. γ steigt mit wachsender
Normalität
für 0,8 n-Lösungen. γ steigt mit wachsender
Normalität.

1,59
1,42
0,336
0,114

Hexan
Wasser

40. $2 \text{ HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$
41. $\text{O}_2 + 2 \text{ CCl}_3 \text{ Br} \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{Br}_2$
42. Malenester \rightarrow CCl₄ Br₂
Fumarester
43. Kohlensäure-
assimilation

Sensibilisierte Reaktionen in Flüssigkeiten

Lösungs-
mittel
Sensibilisator

41. $\text{O}_2 + 2 \text{ CCl}_3 \text{ Br} \rightarrow \text{CCl}_4 + \text{Br}_2$ 1 420 unabhängig von der O₂-Konzentration
42. Malenester \rightarrow CCl₄ Br₂ 680 365 }
Fumarester 560 436 }
430 557 }
43. Kohlensäure-
assimilation abhängig von Lichtintensität und Wellen-
länge

Reaktionen in festen Körpern

44. Halogensilber-
Zersetzung 0,75 365
bis 1,08 406
~ 1 436
violett
Licht
45. o-Nitrobenzaldehyd
 \rightarrow o-Nitrosobenzoesäure

J. EGGERT und W. NODDACK,
ZS. f. Phys. 31, 922 (1925)
BOWEN, HARTLEY, SCOTT und
WATTS, Journ. Chem. Soc.
London 125, 1218 (1924)

Sensibilisierte Reaktionen in festen Körpern

46. AgCl Zersetzung
Ag als Sensibilisator ~ 1 436 γ wird mit zunehmender Zersetzung ge-
ringer
F. WEIGERT, Berl. Akad. Ber.
1921, 641; ZS. f. phys.
Chem. 99, 499 (1921);
ZS. f. Phys. 18, 232 (1923).

die deshalb nur geringer Energiezufuhr bedarf. Die weitere Forderung des Gesetzes, daß γ mit wachsender Wellenlänge größer wird, konnte bei diesen Versuchen bestätigt werden, jedoch gelangte nur ein kleiner Wellenlängenbereich zur Untersuchung.

16. Die Ozonbildung. Beim Studium der Ozonbildung aus Sauerstoff¹ wurde die Strahlung in weiteren Grenzen variiert, nämlich von $\lambda = 209 \mu\mu$ bis $253 \mu\mu$. Da Sauerstoff von gewöhnlichem Druck Strahlung erst von der Wellenlänge $195 \mu\mu$ an absorbiert, wurden die Versuche in einer druckfesten Stahlzelle (Abb. 45) mit dicken Quarzfenstern vorgenommen. Die Innenwände der Zelle sowie die Zu- und Ableitungen (Kapillaren von 1 mm Weite) waren stark ver-

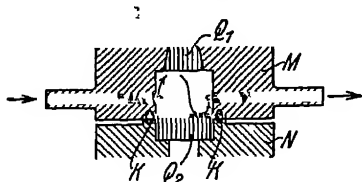


Abb. 45. Stahlzelle zur Untersuchung der photochemischen Ozonbildung bei hohen Drucken. Q_1 und Q_2 Quarzfenster, K , K Bleidichtung. Die Pfeile deuten die Strömungsrichtung des Gases an

Tabelle 9. Quantenausbeute bei der Ozonbildung

P kg/qcm	$\lambda = 209 \mu\mu$	$\lambda = 253 \mu\mu$
	$\varphi \cdot 10^5$	
125	1,39	0,981
125	1,29	0,985
300	1,13	0,518
$2n =$	1,47	1,78

goldet, um den Zerfall des Ozons zu verhindern. Die Bestrahlung wurde mit strömendem Sauerstoff von 100 bis 300 kg/qcm Druck ausgeführt und das Ozon durch Einleiten in eine KJ-Lösung, die mit $1/80$ normaler Thiosulfatlosung titriert wurde, bestimmt.

Die daraus berechneten γ -Werte (s. Tabelle 9) zeigen

1. daß γ für $\lambda = 253 \mu\mu$ im Widerspruch mit dem Äquivalentgesetz kleiner ist als für $\lambda = 209 \mu\mu$;

2. daß γ mit steigendem Druck abnimmt, während es nach der Theorie von P unabhängig sein mußte.

Das indizierte photochemische Äquivalent n ist für $\lambda = 209 \mu\mu$ gleich $0,735 \cdot 10^{-5}$ und für $253 \mu\mu$ gleich $0,89 \cdot 10^{-5}$; daraus berechnet sich γ zu 2. Bei neueren Versuchen mit doppelter spektraler Zerlegung und $\lambda = 207 \mu\mu$ sowie einem Druck von $47,5 \text{ kg/qcm}$ war $\varphi = 1,514 \cdot 10^{-5}$, ein um $3,8\%$ höherer Wert als der vom Äquivalentgesetz geforderte $2n = 1,457 \times 10^{-5}$. Für $\lambda = 253 \mu\mu$ und $P = 97 \text{ kg/qcm}$ war $\varphi = 1,093 \times 10^{-5}$ gegenüber $2n = 1,78 \times 10^{-5}$, also weit kleiner als die Theorie verlangt. Das Zustandekommen des Guteverhältnisses 2 erklärt E. WARBURG so: pro $h\nu$ wird ein Molekül O_2 zerlegt und in den sekundären Reaktionen



werden die Ozonmoleküle gebildet, so daß jedes gesplattene Sauerstoffmolekül zwei Ozonmoleküle erzeugt. Die Rückbildung von O_2 aus $O + O$ ist wegen der geringen Konzentration der Atome unwahrscheinlich.

17. Die Bromwasserstoffzersetzung. Während die sekundären Dunkelreaktionen bei der Ozonisierung nur schwer prüfbar sind, können bei der Spaltung des Bromwasserstoffes in die Elemente die auf den Primärakt folgenden Vorgänge besser überblickt werden.² Ein Strom von H_2 oder N_2 durchstrich eine

¹ Berl. Akad. Ber. 1913, 644; 1914, 872. ZS. f. Elektrochem. 26, 54 (1920).

² Berl. Akad. Ber. 1916, 314.

bei 0° gesättigte wasserige Lösung von Bromwasserstoff und gelangte nach Trocknung in einem Kühler von -77° über die Zersetzungszelle in eine mit KJ-Lösung beschickte Vorlage. Als Lichtquelle diente wieder die Zinkfunkenstrahlung; ihre Energie wurde wie oben bolometrisch gemessen. Die Versuche ergaben, daß das Güteverhältnis gleich 2 ist und die Ausbeute — in Übereinstimmung mit der Theorie — mit wachsender Wellenlänge steigt (s. Tabelle 10).

Tabelle 10. Quantenausbeute bei der Bromwasserstoffzersetzung

λ	$\varphi \times 10^5$	$2n \sim 10^5$	$\varphi - 2n$
209 $\mu\mu$	1,53	1,472	4,0 %
253 $\mu\mu$	1,79	1,782	0,6 %

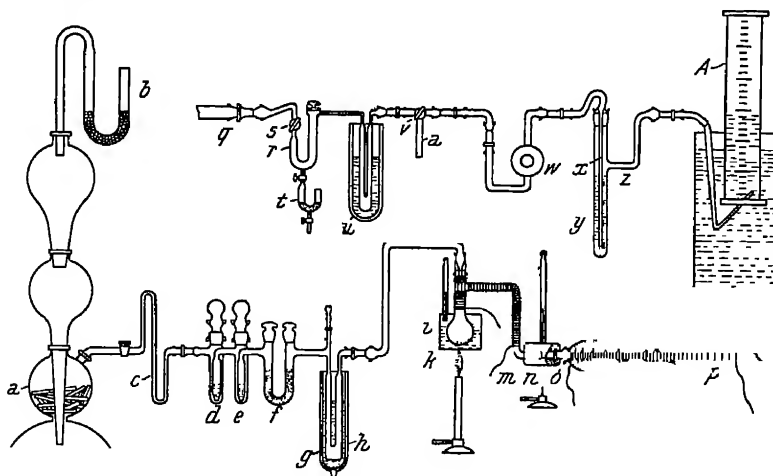
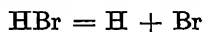
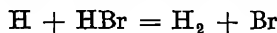


Abb 46 Anordnung von E. WARBURG zur Untersuchung der Jodwasserstoffzersetzung. *a* Kipp'scher Apparat zur Wasserstoffherzeugung unter 50 cm Wasserdruck. *b* Alkalivorlage zur Zurückhaltung von Säuredämpfen aus der Luft. *c* Glasfeder. *d* Natronlauge *e* Kallumpermanganat. *f* Natronkalk (*d-f* zur Reinigung des Wasserstoffs). *g* Kühler auf -75°C (Zurückhaltung von Wasser). *h* Kolben mit Jod zur Jodverdampfung *k* Heizbares Glycerinbad *n* Ofen auf 160° . *o, p, q* Schwer schmelzbares Glasrohr. *o, p* Platinasbest, elektrisch geheizt, bei 600°C zur HJ-Bildung *r* U-Rohr. *t* Abschließbare Vorlage mit Natronlauge *u* Kühler auf -50 bis -70° zur Kondensation des nicht zu HJ reduzierten Jods. *v* Dreiwegehahn. *w* Bestrahlungszelle aus Quarzglas. *x, y* Vorlage zur Absorption des photolytisch freigemachten Jods. *A* Auffangzylinder. *a* Führt zum Wasserstoffbehälter zur Austreibung der in *w-s* nach beendigtem Versuch zurückbleibenden Mengen des Reaktionsgemisches

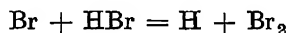
Jedes aufgenommene $h\nu$ verursacht also die Spaltung von zwei Molekülen HBr. Der scheinbar hierin liegende Widerspruch gegen das Gesetz löst sich, wenn man als eigentlich photochemischen Prozeß die Spaltung



annimmt und mit Hilfe der von NERNST gegebenen Näherungsformel die Gleichgewichtskonstanten der denkbaren Dunkelreaktionen



und



berechnet und daraus die Möglichkeit des Eintretes der Reaktion entnimmt. Während die letztere zwar eintreten, aber wegen ihrer Seltenheit vernachlässigt

werden kann,¹ ist das Wasserstoffatom imstande, noch ein zweites Bromatom in Freiheit zu setzen, so daß in Summe 2 Moleküle HBr verschwinden. Natürlich findet als weitere Dunkelreaktion noch der Vorgang



statt.

18. Die Jodwasserstoffzersetzung. Ebenso wie die Zersetzung des Bromwasserstoffes führte auch die Photolyse des Jodwasserstoffes zu einer Bestätigung des Äquivalentgesetzes.² Der Jodwasserstoff, durch Kontaktwirkung an Platin-

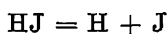
Tabelle 11. Quantenausbeute bei der Jodwasserstoffzersetzung

λ	$\varphi \cdot 10^4$	$2n \cdot 10^4$
207	1,44	1,46
253	1,85	1,78
282	2,08	2,02

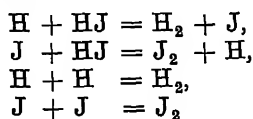
asbest (op) (Abb. 46) aus Wasserstoff und Jod gebildet, wurde in der Bestrahlungszelle *w* bestrahlt. Die durch die Zelle gehende Strahlung wird während des ganzen Versuches gemessen und ebenso vor und nach der Photolyse die bei reiner Wasserstoffüllung hindurchgehende Strahlung. In *xy* befand sich die Absorptionsflüssigkeit, ein Gemisch von KJ (20 g/L) und Natriumhydroxyd in

wässriger Lösung und solcher Konzentration, daß die Lösung bis zum Ende des Versuches alkalisch blieb. Ihr Jodgehalt wurde nach Ansäuern mit *n*/100 Thio-sulfatlosung titriert. Die gemessenen φ -Werte sind in Tabelle 11 mit den berechneten *n*-Werten zusammengestellt.

Innerhalb der Versuchsfehler ist $\varphi = 2n$. Durch dieselbe Überlegung wie bei der Photolyse des Bromwasserstoffes kann das Guteverhältnis 2 erklärt werden. Auf die Primärreaktion



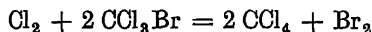
konnten a priori die Vorgänge



folgen.

Nun ist aber nach der NERNSTschen Formel für die Gleichgewichtskonstanten die Reaktion $\text{J} + \text{HJ} = \text{H} + \text{J}_2$ zu vernachlässigen. Die Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen kann nur äußerst selten eintreten, da die Wasserstoffatome ungleich häufiger wirksame, d. h. zur Reaktion führende Zusammenstöße mit HJ-Molekülen erleiden als mit gleichartigen Atomen. Auch im Falle der Jodwasserstoffzersetzung ist also das gefundene Guteverhältnis durchaus im Einklang mit der Theorie

19. Die Chlorierung von Trichlorbrommethan. Um das Äquivalentgesetz an einer Chlorreaktion zu prüfen, kann man nach NERNST dem Chlor einen „Akzeptor“ für aktivierte Chlormoleküle beimeschen, wobei sekundäre Dunkelreaktionen nicht auftreten dürfen. Einen solchen Akzeptor fand NODDACK³ im Trichlorbrommethan, das sich im Licht im Sinne der Gleichung

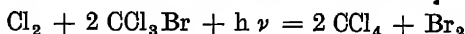


¹ Vgl. hierzu die Resultate der Arbeit von M. BODENSTEIN und H. LUTKE-MEYER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208 (1924)

² Berl. Akad. Ber. 1918, 300.

³ ZS. f. Elektrochem. 27, 359 (1921)

umsetzt. Die Strahlung einer 1500kerzigen, wassergekühlten Nitralampe *A* (Abb. 47) durch Lichtfilter *EFG* monochromatisch gemacht ($\lambda = 440$ bis $391 \mu\mu$, s. Filter Nr. 25, Tabelle 5), durchsetzte von der Breitseite aus den aus planparallelen Glasscheiben mit Bleiborat zusammenge kitteten Reaktions-trog *J*. Der Umsatz wird mit dem GLANSchen Spektralphotometer *M* bestimmt, indem die Absorption des entstehenden Broms durch die Schmalseite des Troges hindurch gemessen wird. Hierzu dient die Hilfslichtquelle *H*, deren Strahlung zur Entfernung der vom Chlor absorbierbaren Wellenlangen durch eine Helianthinlösung gefiltert wird. Spektralphotometrische Untersuchungen von Chlor- und Bromlösungen in CCl_3Br wechselnder Konzentration ergaben, daß die Wellenlänge $505 \mu\mu$ zur Beobachtung der Bromabsorption am günstigsten ist, weil hier die Bromabsorption schon sehr kraftig, die Chlorabsorption dagegen noch fast Null ist. Überdies wertet das Auge Helligkeitsdifferenzen am besten im Grün ohne Ermüdung aus. Die absorbierte Energie wurde mit der Thermosauale gemessen. Der photochemische Umsatz für den benutzten Wellenlangenbereich stimmt mit den Forderungen des Äquivalentgesetzes überein, indem gemäß dem Schema



pro $h\nu$ ein Molekul Brom entsteht. Mit wachsendem Zusatz überschüssigen Tetrachlorkohlenstoffes nimmt der photochemische Effekt ab.

20. Die Kohlensäureassimilation. Die Untersuchung des wichtigsten photochemischen Prozesses, der Kohlensäureassimilation in der pflanzlichen

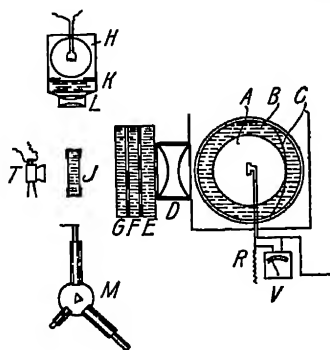


Abb. 47 Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Chlorierung von Trichlorbrommethan. *A* Nitralampe, *D* Kondensor, *E, F, G* Lichtfilter, *J* Reaktionstrog, *T* Thermosauale, *H* Photometrierlichtquelle, *M* Spektralphotometer

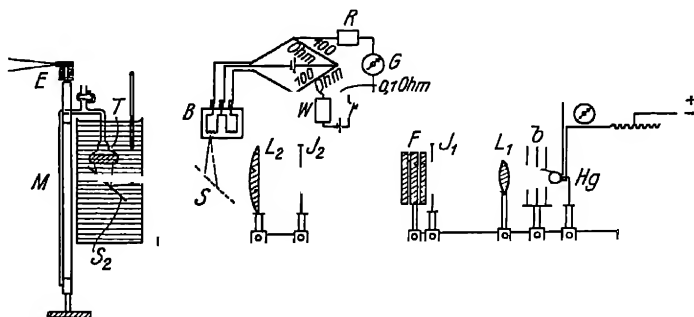


Abb. 48 Anordnung zur Messung der Quantenausbeute bei der Kohlensäureassimilation. *Hg* Quecksilberlampe, *L1* und *L2* Glaslinsen, *J1* und *J2* Blenden, *F* Lichtfilter, *S2* Spiegel, der das Licht in den Reaktions-trog *T* reflektiert, *M* Differentialmanometer zur Messung des Sauerstoffdrucks *BRGW* Bolometeranordnung, *S* Spiegel, der das Licht auf das Bolometer *B* reflektiert

Zelle, durch O WARBURG und NEGELEIN¹ ergab insofern eine Bestätigung des Äquivalentgesetzes, als hier der photochemische Umsatz, wie vom Gesetz gefordert, mit wachsender Wellenlänge zunimmt. Als Strahlungsquelle wurde für die Wellenlänge $\lambda = 578, 546$ und $436 \mu\mu$ die Quarzquecksilberlampe, für die Bereiche $\lambda = 610$ bis 690 und 570 bis $648 \mu\mu$ eine Metallfadenlampe mit Stick-

¹ ZS f phys. Chem. 102, 235 (1922) und 106, 191 (1923).

stoffüllung verwandt. Die Lampenstrahlung wird durch die Linse L_1 (Abb. 48) parallel und die Filter F (s. Filter Nr. 7, 11, 14, 29 in Tabelle 5) monochromatisch gemacht, von der Linse L_2 auf den Spiegel S_2 und in den Assimilations-trog T geworfen. T ist so dicht mit einer wässerigen Suspension der einzelligen Alge *Chlorella vulgaris* gefüllt, daß das ganze eingestrahle Licht absorbiert wird. Trog und Spiegel S_2 stehen in einem Thermostaten. Der Umsatz (die Sauerstoffentwicklung) wird durch die Druckzunahme T mit dem Differentialmano-

Tabelle 12. Quantenausbeute bei der Kohlensäureassimilation

λ	$\varphi \cdot 10^5$	$n \cdot 10^5$	$\frac{\varphi}{n}$
660	0,525	2,326	1 : 4,4
578	0,475	2,037	1 : 4,3
436	0,301	1,536	1 : 5,1

meter M gemessen. Nach zehn Minuten langer Bestrahlung wird T verdunkelt und der Spiegel S eingeschaltet, der die Strahlung auf den Platinstreifen des Bolometers B wirft. Die Widerstandsänderung durch die Strahlung wird nach dem Kompen-sationsverfahren gemessen (Abb. 34 auf S. 41). Nach Be-

rücksichtigung der Reflexionsverluste, die die Strahlung auf dem Wege zum Trog bzw. Bolometer erleidet, ist die Messung der absorbierten Energie mit einem Fehler von 1% behaftet. Der Grenzwert der ermittelten photochemischen Ausbeute φ_0 für sehr kleine Intensitäten wächst proportional der Wellenlänge (s. Tabelle 12); das Güteverhältnis γ ist $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$, d. h. im Rot und Gelb sind etwa vier Quanten, im Blau fünf Quanten zur Zerlegung eines Kohlensäuremolekuls erforderlich.

21. Die Zersetzung der festen Silberhalogenide. Die Aufklärung der technisch wichtigen Zersetzung der Silbersalze unternahm F. WEIGERT gleichzeitig mit J. EGGERT und W. NODDACK. WEIGERT¹ untersuchte zunächst die Chlorsilberauskopieremulsion und unternahm damit die erste Prüfung des Äquivalentgesetzes an einem festen System. Die aus der Praxis bekannte Tatsache, daß Zusatz überschüssiger Silbersalze zur Chlorsilberemulsion die Kraft des photographischen Bildes stark erhöht, wurde durch Versuche bestätigt, welche zeigten, daß praktisch nur die überschüssigen Silbersalze als Quelle des im Licht sich abscheidenden Silbers in Betracht kommen. Die außer Chlorsilber lösliches Silbernitrat, -citrat und -tartrat enthaltende Gelatineemulsion wurde auf Glasplatten gegossen und mit einfarbigem, blauem Licht einer Quarzquecksilberlampe belichtet. Die Energie der einfallenden blauen Strahlung wurde bolometrisch, der absorbierte Bruchteil durch Extinktionsmessungen mit dem Photometer von KÖNIG und MARTENS bestimmt. Die geringen Mengen des im Licht ausgeschiedenen metallischen Silbers konnten nur mittels der empfindlichen nephelometrischen Methode von RICHARDS und WELLS genügend genau ermittelt werden, da es sich um Mengen von wenigen Tausendstel Milligramm Silber pro Quadratcentimeter der Schicht handelt. Das Güteverhältnis φ/n ergab sich, wenn die insgesamt in der Schicht absorbierte Strahlungsenergie berücksichtigt wurde, zu 0,035 bis 0,047, also viel kleiner als das Äquivalentgesetz verlangt. Nun deuteten aber verschiedene Versuche darauf hin, daß nicht das AgCl , sondern das metallische Silber, das sensibilisierend wirkt, der praktisch allem in Frage kommende photochemisch empfindliche Bestandteil der Emulsion ist. Zieht man nur die vom Silber absorbierte Strahlungsenergie in Betracht und berechnet damit das Güteverhältnis γ , so erhält man viel größere Werte,

¹ Berl. Akad. Ber. 1921, 641.

und zwar nimmt γ mit abnehmendem Silbergehalt der Schicht stark zu, und bei Extrapolation auf die Silbermenge Null erhält man annähernd das Güteverhältnis 1.

Auch bei der photographischen Trockenplatte fanden EGGERT und NODDACK¹ das Äquivalentgesetz bestätigt, allerdings sind ihre Resultate nicht un widersprochen. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung der vom lichtempfindlichen Bestandteil der Schicht absorbierten Strahlung. Zu ihrer Messung arbeitete WEIGERT² eine besondere photometrische Methode aus. EGGERT und NODDACK belichteten ihre Versuchsplatten mit einer Nitra- bzw. Quecksilberlampe, deren Licht durch Zwischenschalten von Filtern (Nr. 6, 16, 28, 35, 41 in Tabelle 5) monochromatisch gemacht war. Die Strahlungsmessung geschah mit einer Thermosäule, die die Form einer Pyramide hatte (Abb. 49) und deren Wände innen mit Thermoelementen besetzt waren. Durch die Öffnung an der Spitze *S* dringt das Licht ein. Der Rahmen *R* vor dem Boden *B* nimmt die Platte auf. Die beiden Teile *A* und *B* werden getrennt geeicht und können einzeln und hintereinander in den Galvanometerstromkreis geschaltet werden. Auf diese Weise ist es möglich, mit Hilfe von Differenzmessungen mit und ohne Platte die Zerlegung des eingestrahnten Lichtes in reflektierte, durchgelassene und absorbierte Energie zu verfolgen. Für die drei Wellenlängen $\lambda = 436, 405$ und $365 \mu\mu$ ergab sich das effektive photochemische Äquivalent φ , die Anzahl pro $h\nu$ gebildeter Silberatome bei geringer Lichtintensität (etwa $\frac{1}{2}$ bis $1 \times 10^{16} h\nu$ pro Quadratcentimeter Plattenoberfläche) nahezu gleich 1, bei starkerer Bestrahlung kleiner als 1 (bei der AGFA-Spezialplatte für $\lambda = 436 \mu\mu$ und $17 \times 10^{16} h\nu$ pro Quadratcentimeter gleich 0,50 Ag-Atome/ $h\nu$).

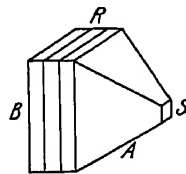


Abb. 49 Hohlraumthermosäule von EGGERT und NODDACK. *S* Öffnung für den Eintritt des Lichtes. Der Boden *B* und die Haube *A* sind innen mit Thermoelementen besetzt. Der Rahmen *R* dient zur Aufnahme der Platte.

C. Der primäre photochemische Vorgang

Die Betrachtung der Tabelle 8 lehrt, daß das Äquivalentgesetz in den mannigfachen photochemischen Erscheinungen nicht oder nur unvollkommen zum Ausdruck kommt. Es wurde schon bei der Besprechung der ausführlicher behandelten Beispiele darauf hingewiesen, wie man Abweichungen vom Güteverhältnis 1 durch besondere Reaktionsmechanismen zwanglos erklären kann; nur dann, wenn der Reaktionsmechanismus besonders einfach ist, kann man von einer Erfüllung des Äquivalentgesetzes sprechen. In den meisten Fällen kommt aber gar nicht der eigentliche primäre Akt der Photoreaktion zur Beobachtung, sondern es schließen sich, besonders bei exothermen Reaktionen, an ihn Sekundärreaktionen an, welche die Ausbeute stark vergrößern. In anderen Fällen dagegen ist das Güteverhältnis kleiner als 1, d. h. entweder reagieren gar nicht alle vom Licht beanspruchten Molekeln, oder es treten Sekundärreaktionen ein, welche die primären Reaktionsprodukte wieder in die Ausgangsstoffe zurückverwandeln.

Diese Schwierigkeit kann nur ein tieferes Eindringen in den speziellen Mechanismus der Photoreaktionen überwinden. Untersuchungen in dieser Hinsicht sollen in einem späteren Kapitel erörtert werden. Es besteht aber kein Zweifel, daß die Absorption des Lichtes nur quantenmäßig erfolgen kann. In

¹ EGGERT und NODDACK, ZS. f. Phys. 20, 299 (1923), 21, 264 (1924), 31, 922 (1925); 31, 942 (1925).

² ZS. f. phys. Chem. 99, 502 (1921).

welcher Weise jedoch die absorbierte Lichtenergie verwendet wird, ist bisher nur in den seltensten Fällen bekannt. So hat sich zwar häufig die Annahme primärer Photolyse der absorbierenden Moleküle in Atome, insbesondere in den Arbeiten von E. WARBURG und W. NERNST bewahrt. Jedoch läßt sich nicht leugnen, daß andere, von manchen Autoren durch direkte Photolyse erklärte experimentelle Befunde, sich auch durch die Annahme deuten lassen, daß das primär beanspruchte Molekül in einen energiereicheren Quantenzustand übergeführt wird. Auf diese Möglichkeit, die der von J. STARCK 1908 ausgesprochenen Anschauung entspricht, haben O. STERN und M. VOLMER¹ hingewiesen. Überdies sind auch Reaktionen bekannt, bei denen die primäre Lichtwirkung wahrscheinlich in einer Ionisation, d. h. der Abtrennung eines freien Elektrons besteht.

Es ist sicher, daß die Frage, welches der primäre Akt der Photoreaktionen ist, überhaupt nicht allgemein beantwortet werden kann. Wahrscheinlich kommen alle möglichen Arten der „Beanspruchung“ vor:

1. Überführung in einen Anregungszustand,
2. Dissoziation in Atome,
3. Ionisation.

Besteht die Beanspruchung in einer Ionisation, so gibt sich dies durch Auftreten einer Leitfähigkeit kund. So konnte M. VOLMER² nachweisen, daß der primäre Prozeß bei der Reaktion Anthracen \rightarrow Dianthracen in kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda = 200 \mu\mu$) in einer Spaltung des absorbierenden Moleküls in einen positiv geladenen Rest und ein Elektron besteht. Daher ist in diesem Falle die erreichbare Sättigungsstromstärke ein Maß für die Anzahl der pro Zeiteinheit gespaltenen Moleküle. Diese gibt also direkt ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Da der Vorgang monomolekular verläuft, ist die Geschwindigkeit der Reaktion gegeben durch

$$v = -\frac{dC}{dt} = K \cdot \text{abs. Lichtmenge} = K \cdot (J_0 - J_p).$$

Hier ist C die Konzentration der absorbierenden Substanz, K ein konstanter Zahlenwert, J_0 die Intensität des einfallenden, J_p die des aus dem Reaktionsgemisch austretenden Lichtes. Ist d die Schichtdicke und a der Absorptionskoeffizient, so ist

$$v = -\frac{dC}{dt} = \frac{K}{d} J_0 (1 - e^{-acd}).$$

Zur Prüfung dieses Gesetzes³ wurde in Hexan gelöstes Anthracen in eine Zelle gefüllt und die durch die Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe erzeugten Ionen mittels eines starken elektrischen Feldes zu den Elektroden getrieben. Die Aufladungsgeschwindigkeit eines WULFSchen Einfadenelektrometers gibt bei bekannter Kapazität sofort die Anzahl der pro Sekunde gebildeten Ionen. Jede Messung des Ionisierungseffektes bestand 1. aus einer Kontrolle der Elektrometerempfindlichkeit, 2. der Messung des Dunkelstromes, 3. der Messung der Aufladungsgeschwindigkeit an stets derselben Stelle der Mikrometerskala. Die auf diese Weise für verschiedene Anthracenkonzentrationen erhaltenen Stromstärken s wurden der Reaktionsgeschwindigkeit proportional gesetzt.

$$s = \frac{K \cdot J_0}{d} (1 - e^{-acd}).$$

¹ ZS. f. wiss. Phot. 19, 275, 1920

² Ann. d. Phys. (4), 40, 775, 1913.

³ VOLMER und RIGGERT, ZS. f. phys. Chem. 100, 502 (1922)

Für hohe Konzentrationen war die Stromstärke s_{\max} konstant. In diesem Gebiet ist also der Grenzwert des Sättigungsstromes

$$s_{\max} = \frac{K \cdot J_0}{d}$$

erreicht. Damit folgt

$$s = s_{\max} (1 - e^{-a C d}).$$

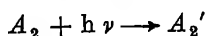
Da in dieser Gleichung alle Größen außer a bekannt sind, wurde der Absorptionskoeffizient gesondert bestimmt. Dies geschah ohne spektralphotometrische Messungen, indem die lichtelektrische Zelle mit Anthracenlösung selbst als Photometer benutzt wurde. Zwischen Zelle und Lampe stand eine planparallele Quarzküvette von 1 cm lichter Weite, die einmal mit reinem Hexan, dann mit Anthracenlösungen in Hexan bekannter Konzentrationen C_1, C_2, C_3 gefüllt wird. Ist J_0 die Stromstärke bei Zwischenschaltung von reinem Hexan, und sind J_1, J_2, J_3, \dots die (geringeren) Stromstärken bei Zwischenschalten der verschieden konzentrierten Lösungen, so läßt sich nach dem BEER-LAMBERTSchen Gesetz

$$\frac{J}{J_0} = e^{-a C d}$$

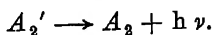
a berechnen. Die mit Hilfe des so ermittelten Absorptionskoeffizienten berechneten s -Werte stimmen gut mit den durch das Experiment gefundenen Werten überein.

Die früher von manchen Autoren geäußerten Vermutungen, daß ganz allgemein der primäre Prozeß der Photoreaktionen in einer Elektronenabtrennung bestünde, hat den eingehenden Untersuchungen nicht standgehalten. Man mußte nach anderen Deutungen suchen und hier kam der theoretischen Photochemie unschätzbare Hilfe von Untersuchungen, welche, dem Gedankenkreis der Quantentheorie entspringend, die Erforschung der Fluoreszenz zum Ziele hatten. Die Ergebnisse dieser vor allem von J. FRANCK und seinen Schülern sowie von WOOD ausgeführten Arbeiten ließen Schlüsse zu auf die Art der Verwendung der von einem Molekül oder Atom durch Lichtabsorption aufgenommenen Energie.

Im allgemeinsten Fall bilden sich durch Lichtabsorption angeregte Moleküle, d. h. Moleküle, deren Energiemhalt gegenüber dem Normalzustand erhöht ist. In diesem Zustand besitzt das Molekül nur eine beschränkte Lebensdauer von etwa 10^{-8} sec (Verweilzeit), die allerdings in besonderen Fällen durch Übergang des Moleküls in sogenannte metastabile Zustände wesentlich erhöht werden kann, jedoch kaum 10^{-4} sec übersteigen dürfte. Schematisch kann man diesen Vorgang durch die symbolische Gleichung



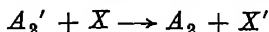
andeuten, worin A_2 ein normales zweiatomiges Gasmolekül, A_2' ein angeregtes Molekül bezeichnen soll. Erleidet das angeregte Molekül keine äußeren Störungen innerhalb seiner Lebensdauer von 10^{-8} sec, so geht es spontan in den Normalzustand unter Ausstrahlung seiner überschüssigen Energie $h\nu$, Fluoreszenz, zurück



Wird dem angeregten Molekül A_2' dagegen Gelegenheit gegeben, während seiner Lebensdauer mit anderen Molekülen X zusammenzustößen, so sind die verschiedensten Möglichkeiten zur Verwendung der Anregungsenergie gegeben ¹

¹ Ausführliche zusammenfassende Darstellung s. J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, J. Springer 1926.

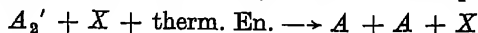
Sie kann durch Stoß in kinetische Energie der beiden Stoßpartner umgewandelt oder zur Anregung des Moleküls X nach der symbolischen Gleichung:



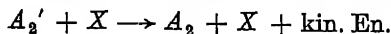
oder aber als chemische Energie ausgenutzt werden. Im letztgenannten Falle hat man sich vorzustellen, daß die angeregten Moleküle mit den auf S. 51 erwähnten „aktivierten Molekülen“ identisch sind. Ob im speziellen Fall der Primärprozeß in einer Anregung des Moleküls oder in einer Dissoziation besteht, läßt sich nicht immer von vornherein angeben. Man kann zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Anregungsenergie $h\nu$ ist kleiner als die Dissoziationsenergie q .
2. Die Anregungsenergie $h\nu$ ist größer als die Dissoziationsenergie q .

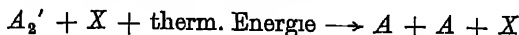
Im ersten Fall kann das Molekül A_2 bei Aufnahme eines Lichtquants $h\nu$ nicht spontan zerfallen. Dissoziation kann erst auftreten, wenn das angeregte Molekül während seiner Verweilzeit mit einem beliebigen zweiten, nicht angeregten Molekül X zusammenstößt und zugleich das Energiedefizit $(q - h\nu)$ durch die beim Stoß übertragene thermische Energie der beiden Stoßpartner gedeckt wird.



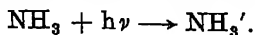
Bei allen anderen Stößen wird die vom angeregten Molekül aufgenommene Anregungsenergie nutzlos zerstreut, nämlich in thermische Energie umgewandelt.



Daher wird bei derartigen Photoreaktionen die photochemische Ausbeute hinter der nach dem Äquivalentgesetz zu erwartenden zurückbleiben. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß sich an den Prozeß

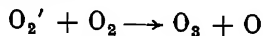


keine Folgereaktionen der freien Atome, die das Güteverhältnis vergrößern können, anschließen. Als Beispiele für den Fall 1 — Anregungsenergie kleiner als Dissoziationsenergie — können die von E. WARBURG studierten Reaktionen $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ und $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$ angesehen werden. Bei Aufnahme eines Lichtquants der Wellenlänge $207\text{ }\mu\mu$ wird der Energiemehrwert eines NH_3 -Moleküls um einen Betrag erhöht, der sicher kleiner ist als die Dissoziationswärme des Prozesses $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + 3\text{H}$. Man muß sich demnach vorstellen, daß die Ammoniakzersetzung über das angeregte Molekül NH_3' verläuft:



Sekundär schließt sich dann die Reaktion $\text{NH}_3' + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ an. Da aber nicht alle Zusammenstöße angeregter NH_3 -Moleküle mit nicht angeregten NH_3 -Molekülen das Energiedefizit zu decken vermögen, muß das Güteverhältnis kleiner als 2 bleiben, wie WARBURG auch beobachtete¹.

Auch die Ozonbildung aus Sauerstoff kann nicht primär über eine Dissoziation des absorbierenden Moleküls verlaufen, denn die Dissoziationsenergie $Q = \text{ca. } 150000$ cal ist größer als die pro Mol absorbierender Moleküle aus der Strahlung aufgenommene Energie, die bei WARBURGS Versuchen entsprechend den Wellenlängen 207 und $253\text{ }\mu\mu$ etwa 137000 cal bzw. 112000 cal betrug. Es können sich also im Licht nur angeregte O_2 -Moleküle bilden, die bei Zusammenstoßen mit normalen O_2 -Molekülen



Ozon bilden. An diese Reaktion schließt sich dann der Vorgang $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$

¹ Vgl. hierzu die Untersuchung von BONHOEFFER und FARKAS über das NH_3 -Spektrum. ZS f. phys. Chem. 134, 337 (1927)

n. Wie bei der NH_3 -Reaktion mußte man auch hier ein Güteverhältnis $\gamma = 2$ erwarten. Das ist auch bei Bestrahlung mit Licht der Linie $207 \mu\mu$ der Fall. Dagegen ist im Licht der Wellenlänge $253 \mu\mu$ die Ausbeute, die nach dem Äquivalentgesetz ansteigen sollte, kleiner als 2 Moleküle pro Quant.

Beim zweiten der beiden oben als möglich genannten Fälle ist die Anregungsenergie größer als die Dissoziationswärme. Die Erfahrung hat gelehrt, daß ein Molekül unter Umständen das Vielfache der Dissoziationswärme aufnehmen kann, ohne spontan in die Atome zu zerfallen, andererseits sind in neuerer Zeit auch Fälle bekannt geworden, in denen das Molekül durch Strahlungsabsorption direkt zerspalten wird. Besteht der Primärakt in einer Anregung des Moleküls, so kann durch Sekundärstöße während der Verweilzeit das Molekül in Atome gespalten werden, aber nunmehr bei einem größeren Prozentsatz der Zusammenstöße, als im Falle $h\nu < q$, da kein Energiedefizit ($q - h\nu$) vorhanden ist, vielmehr der Zusammenstoß nur zur Abgabe des vorhandenen Energieüberschusses dient. Das Güteverhältnis wird sich daher dem theoretisch berechneten nähern, solange $h\nu$ größer als q , dagegen hinter dem theoretisch berechneten zurückbleiben, wenn $h\nu$ kleiner als q ist. Unter der Voraussetzung, daß sich keine Folgereaktionen der Atome anschließen, steigt daher im Falle $h\nu > q$ die auf gleiche absorbierte Energie bezogene Ausbeute proportional der Wellenlänge an, wie nach dem Äquivalentgesetz zu erwarten ist, um etwa von der Stelle $h\nu_0 = q$ an mit wachsender Wellenlänge im Widerspruch mit dem Äquivalentgesetz schnell abzunehmen. Die schematische Abb. 50 soll diesen Verlauf graphisch veranschaulichen.¹

Die Bedingungen, welche erfüllt sein müssen, damit die von einem Molekül absorbierte Strahlungsenergie zur direkten Dissoziation verwendet wird, haben J. FRANCK und seine Schüler in neueren Untersuchungen an zweiatomigen Molekülen

angelegt. Es ist hier nicht der Ort, die Theorie der Molekülspektren, auf welche sich FRANCKs Überlegung stützt, zu entwickeln.² Es sollen seine für die Weiterentwicklung der Photochemie bedeutungsvollen Ansätze nur kurz skizziert werden. In jedem Fall besteht der Primärprozeß bei Lichtabsorption durch ein Molekül in einem Angreifen der elektromagnetischen Strahlung am Elektronensystem. Dieses geht in einen neuen Zustand über und ändert dadurch die potentielle Energie der Kerne, d. h. die Bindung der Kerne aneinander. Die Änderung kann in einer Abschwächung bestehen — dann wird der mittlere Abstand der Atomkerne vergrößert — oder die Bindung wird verstärkt — die Kerne rücken näher zusammen. Welche der beiden Möglichkeiten im Einzelfall vorliegt, kann man aus dem Absorptionsspektrum ablesen.³ Wird

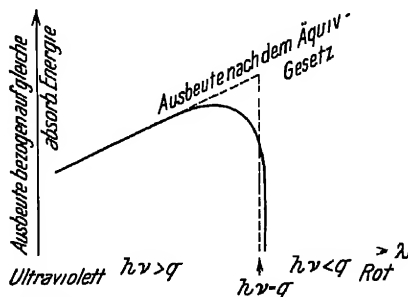


Abb. 50 Auf gleiche absorbierte Energie bezogene Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Wellenlänge

¹ Vgl. J. FRANCK und P. JORDAN, Anregung von Quantensprüngen, S. 289

² Näheres s. J. FRANCK und P. JORDAN, l. c.; J. FRANCK, Trans. Faraday Soc. 21 (1925), ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926); H. SPONER, Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen Erg. d. exakt Naturw. 6, 75, 1927, sowie die in folgenden zitierten Originalarbeiten.

³ Die Analyse des Bandenspektrums ergibt nämlich direkt Trägheitsmoment sowie Größe der Schwingungsquanten im Anfangs- und Endzustand, damit also die Änderung der Stärke der Bindung.

die Bindungsenergie verringert und erfolgt die Anregung des Elektronensystems so schnell, daß die vor der Anregung nicht gegeneinander schwingenden Kerne während des Überganges ihre alte Lage beibehalten, so gewinnen sie ein Maximum an potentieller Energie, die in Schwingungsenergie der Kerne um die neue Ruhelage (großer Kernabstand) umgesetzt wird. Dabei kann der Fall eintreten, daß der Gewinn an potentieller Energie die Zerfallsarbeit des angeregten Moleküls überschreitet, die Atome fahren mit kinetischer Energie auseinander.

Dieser Fall liegt bei den Halogenen vor. Chlor, Brom¹ und Jod² besitzen im sichtbaren Licht Bandenspektren, also diskontinuierliche Linienfolgen, die in einzelnen Teilbanden angeordnet sind. Die Linienfolge jeder Teilbande hat eine Häufungsstelle, welche (nahezu) mit der Bandkante zusammenfällt. Jede der Teilbanden entspricht einer bestimmten Änderung der kinetischen Energie der Kernschwingung (genauer einer bestimmten Änderung des Schwingungsquants). Die Bandkanten rücken mit abnehmender Wellenlänge immer näher aneinander, d. h. die Schwingungsquanten nehmen mehr und mehr ab, und konvergieren gegen eine gewisse Stelle, die Bandenkonvergenzstelle. An diese schließt sich ein kontinuierliches Spektrum an, in welchem zum Ausdruck kommt, daß bei diesen Wellenlängengebieten nicht nur bestimmte Quantenzustände möglich sind, sondern eine kontinuierliche Folge von (Quanten-) Zuständen. Nach der Ansicht von J. FRANCK ist an der Konvergenzstelle die auf die Kerne übertragene Schwingungsenergie gleich der Dissoziationsenergie

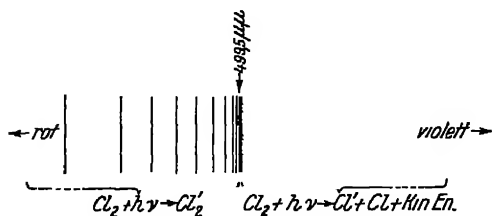
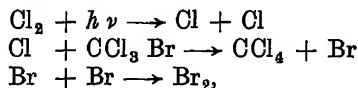


Abb. 51. Schematische Darstellung des Chlorabsorptionsspektrums. Die Bandkanten, durch senkrechte Striche dargestellt, haben eine Konvergenzstelle bei $\lambda = 499,5 \mu\mu$. Daran schließt sich nach violett hin ein kontinuierliches Absorptionsspektrum an, das durch horizontale Striche angedeutet ist.

des angeregten Moleküls. Absorbiert das Molekül Licht, das dem diskontinuierlichen Bandensystem angehört, so kann das Molekül nicht spontan dissoziieren (höchstens bei sekundären Stößen während der Verweilzeit). Bei Aufnahme von Strahlungsenergie aus dem Kontinuum wird dagegen die dem Kern übertragene Schwingungsenergie größer als die Dissoziationsenergie des angeregten Moleküls: Das Molekül dissoziiert spontan, wobei die Produkte, ein angeregtes und ein

normales Atom, mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Abb. 51 veranschaulicht die Verhältnisse beim Chlor. Die Bandenkonvergenzstelle liegt bei $499,5 \mu\mu$, für Brom bei $510,7 \mu\mu$, für Jod bei $478,5 \mu\mu$.³

Nach diesen Überlegungen mußten also die Ergebnisse der Untersuchungen von W. NODDACK über die Zersetzung der Halogene (experimentelle Einzelheiten s. S. 64f.) so formuliert werden.



da die Versuche mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 440 \mu\mu$ bis $391 \mu\mu$ ausgeführt wurden, also in einem Gebiet, wo nach FRANCK spontane Dissoziation eintritt (nach FRANCK allerdings $\text{Cl}_2 + h\nu \longrightarrow \text{Cl}' + \text{Cl}$).

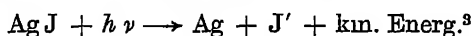
¹ H. KUHN, ZS f. Phys 39, 77 (26)

² MECKE, Ann. d. Phys. 71, 104 (1923).

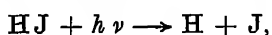
³ Wegen Schwefel-, Selen- und Tellurdampf vgl. B. ROSEN, ZS.f. Phys. 43, 69 (1927).

Nach dem Vorstehenden ist auch bei der photochemischen Bromwasserstoffbildung im blauen und violetten Licht mit einer direkten Dissoziation der Brommoleküle zu rechnen. M. BODENSTEIN und H. LÜTKEMEYER haben die Bromwasserstoffbildung im weißen Licht eingehend studiert und als primäre Lichtwirkung eine Spaltung des Brommoleküls angesehen. Nach den Versuchen blieb allerdings noch die andere Möglichkeit $\text{Br}_2' + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{Br} + \text{Br}_2$ offen, weil die Verfasser bei hohen Drucken arbeiteten, also unter Verhältnissen, wo noch jedes etwa gebildete Br_2' mit einem anderen Molekül zusammentreffen kann. Neue Versuche von G. JUNG und W. JOST¹ bei niedrigen Drucken bis zu wenigen Millimetern Hg machten wahrscheinlich, daß die Anzahl primär gebildeter Br-Atome pro absorbiertes Quant nicht geringer ist als bei höheren Drucken. Daß bei diesen Versuchen mit weißem Licht gearbeitet wurde, fällt wenig ins Gewicht, da die Hauptabsorption im Blauviolett liegt, dies ist aber gerade das Gebiet, wo nach FRANCK der Vorgang $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br}' + \text{Br}$ eintritt.

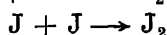
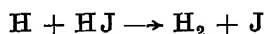
In neuerer Zeit haben FRANCK und seine Mitarbeiter die Untersuchung auch auf zweiatomige heteropolare Atome, die aus einwertigen Atomen aufgebaut sind, ausgedehnt. Die Absorptionsspektren der Ionenmoleküle NaJ, KJ, CsJ, NaBr, KBr, KCl sind streng kontinuierlich². Nach FRANCK dissoziieren diese Moleküle bei Absorption in zwei normale Atome. Ist das Molekül dagegen nicht aus Ionen aufgebaut (es kann trotzdem heteropolar sein, d. h. die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte brauchen nicht zusammenzufallen), so erhält man als niedrigste photochemische Zerlegungsstufe einen Zerfall in ein normales und ein angeregtes Atom, z. B.



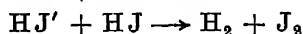
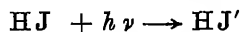
Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse beim Jodwasserstoff ähnlich wie beim Silberjodid. Diese Annahme wird durch einen von BONHOEFFER und STEINER⁴ sichergestellten Befund nahegelegt, nach welchem das im ultravioletten Gebiet zwischen etwa 230 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$ liegende Absorptionsspektrum streng kontinuierlich ist. Auch M. BODENSTEIN und F. LIENEWEG kamen auf Grund photochemischer Messungen zu dem Ergebnis, daß der Primärprozeß wahrscheinlich eine direkte Spaltung des HJ-Moleküls in die Atome ist, wie dies schon früher E. WARBURG angenommen hatte



worauf Sekundärreaktionen



folgen. Damit wird der experimentelle Befund $\gamma = 2$ erklärt. Jedoch blieb nach WARBURGS Messungen auch die Möglichkeit,



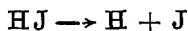
bestehen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Mechanismen ist nach M. BODENSTEIN auf zwei Weisen denkbar, einer rein energetischen und einer kinetischen. Der erste Weg ist dieser: Die Reaktion

¹ ZS. f. phys. Chem. (B) 2, 201 (1929); s. auch W. JOST, ZS. f. phys. Chem. 134, 12 (1928)

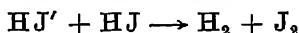
² J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. 43, 155 (1927)

³ ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926)

⁴ Näheres s. J. FRANCK und H. KUHN, ZS. f. Phys. 43, 164 (1927) Wegen der Dampfe von AgCl und AgBr vgl. J. FRANCK und H. KUHN, ZS. f. Phys. 44, 607 (1927).

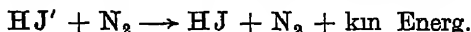


benötigt 60000 cal pro Mol. Kleinere Quanten als die der Wellenlänge $470 \mu\mu$ dürften daher, wie man aus Abb. 50 erkennt, die Reaktion nicht mehr hervorrufen, — abgesehen von den wenigen Zusammenstößen, bei denen das Energiedefizit durch thermische Energie ersetzt wird; dagegen braucht der Vorgang



nur etwa 5000 cal pro Mol. Schon sehr langwelliges Licht müßte aber die Reaktion ermöglichen. Es wäre daher eine Entscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Auffassungen gegeben. Die erste verlangt eine Empfindlichkeitsschwelle in der Gegend von $470 \mu\mu$, die andere läßt einen Zerfall auch im langwelligen Licht erwarten. Leider ist auf diesem Wege die Entscheidung nicht zu erbringen, denn nach A. COHEN und K. STUCKARD¹ holt die Absorption schon weit unterhalb $475 \mu\mu$ praktisch vollkommen auf.

Somit bleibt nur die Möglichkeit kinetischer Untersuchung. Wenn die Zersetzung über den Weg $\text{HJ}' + \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$ läuft, so mußte es möglich sein, die Ausbeute durch Zusatz eines inaktiven Fremdgases zu verringern. Es würden z. B. die Moleküle zugesetzten Stickstoffs ebenfalls imstande sein, den angeregten HJ-Molekülen ihre Anregungsenergie abzunehmen:



Tatsächlich ergab sich aber bei Belichtung von Uviolglasrohren, von denen ein Teil mit 1 atm Jodwasserstoff, ein anderer mit 1 atm Jodwasserstoff + 1,3 atm Stickstoff, ein dritter mit 1 atm Jodwasserstoff + 3,5 atm Stickstoff gefüllt waren, daß in allen derselbe Umsatz stattfand. Stickstoff hemmt also die Zersetzung nicht. Wenngleich dieser Befund allein auch nicht unbedingt für die Annahme $\text{HJ} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{J}$ spricht,² im Verein mit der theoretischen Deutung der Absorptionsmessung von BONHOEFFER und STEINER kann man sie als nahezu sicher ansehen. Wahrscheinlich ist die von E. WARBURG untersuchte Zersetzung des Bromwasserstoffes ähnlich zu deuten.

Besondere Vorstellungen über die Primärwirkung des Lichtes entwickelte WEIGERT gelegentlich einer mit L. BRODMANN unternommenen Untersuchung³ über die Umwandlung des in Aceton gelosten o-Nitrobenzaldehyds in o-Nitrobenzoesäure. Für diese Reaktion findet man das Guteverhältnis 1/2, das sich auch bei Konzentrationsänderungen von 0,5 bis 8%, also um das 160fache, nicht ändert. Nun hatte schon M. PADOA gefunden (vgl. S. 46), daß die Umwandlungsgeschwindigkeit im festen Zustand von der Orientierung des Aldehydkristalls zur Polarisationssebene des wirksamen Lichtes abhängt. Man kann sich vorstellen, daß das Angreifen der Strahlung an der Carbonylgruppe $\text{C}=\text{O}$ stattfindet, aber nur dann, wenn der elektrische Vektor der Strahlung eine Komponente senkrecht zur Verbindungslinie von C nach O hat. Photochemische Wirkung soll überdies nur dann stattfinden, wenn der elektrische Vektor mit der Richtung NO_2 -Gruppe — CO -Gruppe übereinstimmt. In der Lösung sind alle Moleküle ungeordnet verteilt. Um einen qualitativen Überblick zu bekommen, kann man aber, wie bei manchen Überlegungen in der kinetischen Gastheorie, hinsichtlich der räumlichen Lage drei Abteilungen von Molekülen unterscheiden (vgl. Abb. 52).

¹ ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

² Es sind Fälle bekannt geworden, bei denen ein angeregtes Molekül mehrere Stöße erfahren kann, ohne daß die Anregungsenergie abgegeben wird.

³ F. WEIGERT u. L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120, 24 (1926).

- Abteilung I: Verbindungslinie C nach O \parallel elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und senkrecht zur Strahlungsrichtung,
 „ II: Verbindungslinie C nach O \perp elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und parallel zur Strahlungsrichtung,
 „ III: Verbindungslinie C nach O \perp elektrischer Vektor der einfallenden Strahlung und senkrecht zur Strahlungsrichtung.

Jede dieser Abteilungen zerfällt je nach der gegenseitigen Lage der CO und der NO₂-Gruppen zueinander wieder in zwei Unterabteilungen, wie dies die perspektivische Abbildung andeutet. Ein von links einfallender polarisierter

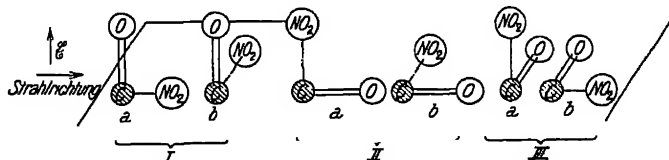


Abb. 52. Perspektivische Darstellung der möglichen Lagen eines o-Nitrobenzaldehyd-Moleküls in bezug auf Strahlungsrichtung und Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors eines polarisierten Lichtstrahls. Es sind nur die NO₂- und die CO-Gruppe gezeichnet. Die strichpunktierte Linie zwischen C und NO₂ soll die gegenseitige Lage andeuten.

Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor die Richtung E hat, wird unter den gemachten Annahmen nur von den Molekülen der Abteilungen II und III absorbiert. Photochemisch wirkt er aber nur im Falle IIa und IIIa, da nur dann die Schwingungsrichtung in die Verbindungslinie NO₂ ... CO fällt. Nur $\frac{4}{8}$ aller Moleküle, bzw. $\frac{4}{8}$ eines bestimmten Bruchteils aller Moleküle können Licht absorbieren, aber nur $\frac{2}{8}$ photochemisch wirksames, d. h. nur die Hälfte aller absorbierenden Aldehydmoleküle wandelt sich in Säuremoleküle um. Dasselbe gilt auch für natürliches Licht, daß man sich aus polarisiertem Licht aller Richtungen zusammengesetzt denken kann.

D. Sensibilisierte Reaktionen

Im vorstehenden betrachteten wir Photoreaktionen, bei denen die von einem Molekül aufgenommene Strahlungsenergie entweder direkt oder auf dem Umweg über einen sekundären Stoß während der Verweilzeit im Molekül selbst chemisch ausgenutzt wird. Es ist aber auch möglich, daß bei einem Stoß die Anregungsenergie auf ein zweites, artfremdes, selbst nicht absorbierendes Molekül übertragen wird und dieses dadurch in einen reaktionsfähigen Zustand gelangt. Das lichtabsorbierende Molekül dient dann nur dazu, der Strahlung einen geeigneten Energiebetrag zu entziehen, es wirkt als Sensibilisator. Die Vorbedingung für die Eignung als Sensibilisator ist natürlich, daß die aus der Strahlung aufgenommene und beim Stoß übertragene Energie größer ist als die zum chemischen Umsatz benötigte. Die sensibilisierten Reaktionen sind das Analogon zu der von FRANCK und seinen Mitarbeitern studierten sensibilisierten Fluoreszenz. Das allgemeine Schema der sensibilisierten Gasreaktionen läßt sich durch die symbolische Gleichung andeuten:



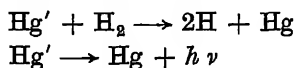
wobei X das sensibilisierende Molekül oder Atom und A_2 ein Molekül des in Reaktion tretenden Gases ist.

Sensibilisierte Reaktionen sind seit langer Zeit bekannt und werden zum Beispiel bei der Trockenplatte praktisch ausgenutzt. Es liegt auf der Hand,

daß vornehmlich die Untersuchung sensibilisierter Reaktionen im Gasraum zur Erkenntnis der hier herrschenden Gesetzmäßigkeiten führen wird.

Sehr einfach und übersichtlich liegen die Verhältnisse bei einem Versuch von J. FRANCK und G. CARIO.¹ Läßt man angeregte Quecksilberatome, deren Energiedifferenz gegen den Normalzustand größer ist als die zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls erforderliche Energie von 105000 cal, mit H₂-Molekülen zusammenstoßen, so ist die Möglichkeit einer Dissoziation gegeben. Der Versuch wurde so angestellt, daß ein evakuiertes Quarzrohr, in dem sich etwas Quecksilber befand, durch ein angeschmolzenes Palladiumrohr mit Wasserstoff gefüllt und mit einer Quarzquecksilberlampe bestrahlt wurde. Um den Dampfdruck des Quecksilbers zu erhöhen, ist das Rohr mit einem elektrischen Ofen umgeben, der es auf etwa 450° erwärmt. Um die Selbstumkehr der im Lampenrohr schon stark absorbierten Linie zu verhindern, geschah die Bestrahlung mit der Resonanzlinie 2536,7 Å.-E. unter Anblasen eines kraftigen Preßluftstromes gegen die Anode. Während der Belichtung wird im Rohr befindliches CuO gerötet und gelbes WO₃ blauschwarz infolge Reduktion der Oxyde. Der Wasserstoff wird durch Zusammenstöße mit angeregten Quecksilberatomen, die mit einer gegenüber dem Normalzustand überschüssigen Energie von etwa 120000 cal beladen sind, in die Atome zerspalten. Daneben bleiben noch die Möglichkeiten bestehen, daß die Anregungsenergie als Translationsenergie zerstreut oder vom H₂-Molekül als Rotations- und Schwingungsenergie aufgenommen oder zur Bildung von HgH + H verwendet wird.² Da atomarer Wasserstoff, wie J. LANGMUIR fand, von der Glaswand adsorbiert wird, kann der Fortschritt der Reaktion durch die Druckabnahme mit einem Mc. LEOD-Manometer verfolgt werden. Auch das bei der Reduktion der Oxyde gebildete Wasser ließ sich nachweisen.

Die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Wasserstoffmoleküle ist der Abnahme der Intensität der Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers mit wachsendem Wasserstoffdruck proportional. Dies findet seine Erklärung darin, daß zwei Vorgänge miteinander konkurrieren, nämlich



Der zweite Prozeß tritt dann ein, wenn ein Hg' Atom während der Verweilzeit keinen Zusammenstoß erleidet, also bei geringen Wasserstoffdrucken.

In einer Reihe hier anschließender Arbeiten wird die Entstehung der Wasserstoffatome in ultraviolett bestrahlten Wasserstoff-Quecksilberdampf-Gemischen zu sekundären Umsätzen mit Sauerstoff zur Wasserbildung oder zur Reduktion komplizierterer Verbindungen benutzt.³

Ein wesentlich komplizierteres System als J. FRANCK und G. CARIO untersuchte J. EGGERT,⁴ nämlich die Sensibilisation der Maleinesterumlagerung durch Brom. Während die isomere Umwandlung der reinen Malein- in die Fumar-

¹ ZS. f. Phys. 12, 162 (1922).

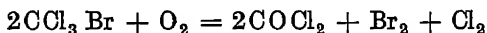
² K. T. COMPTON und A. L. TURNER, Phil. Mag. 48, 360 (1924); Phys. Rev. 25, 606 (1925).

³ R. S. DICKINSON, Proc. Nat. Acad. Amer. 10, 409, 1924, MITCHELL, Proc. Nat. Acad. Amer. 11, 438, 1925; H. SCOTT TAYLOR, ZS. f. phys. Chem. 120 (1926), erreichte durch Anwendung wesentlich höherer Drucke (etwa 0,5 atm. Wasserstoff) etwa 250- bis 30000mal größere Reaktionsgeschwindigkeiten als MITCHELL und DICKINSON. CO₂ und N₂ reagieren nicht mit dem atomaren Wasserstoff, CO unter Formaldehydbildung. Vgl. auch die Angaben auf S. 97 unter „Wasserstoff“.

⁴ Phys. ZS. 25, 19 (1924).

säure erst im U.-V. erfolgt, kann sie durch Zusatz von Brom für das sichtbare Licht sensibilisiert werden. Statt der Säuren selbst verwandte EGGERT ihre Äthylester, die mit abgemessenen Mengen CCl_4 verdünnt und mit einer bekannten Menge titrierter Bromlösung in CCl_4 versetzt werden. Das System wurde mit den Linien $537 \mu\mu$, $436 \mu\mu$ und $365 \mu\mu$ der Quecksilberlampe bestrahlt und die Energie thermoelektrisch gemessen. Die Ausbeute war viel größer als das Äquivalentgesetz verlangt: bei 18° wurden pro $h\nu$ der Wellenlänge $565 \mu\mu$ 436 Moleküle umgesetzt. Die Anzahl der reagierenden Moleküle ist proportional der absorbierten Lichtmenge, gleichgültig in welcher Farbe die Strahlung einfällt. Besonders merkwürdig ist der hohe Temperaturkoeffizient. Bei 10° Temperaturerhöhung verdoppelt sich der Umsatz. Eine sichere Deutung dieser Resultate läßt sich noch nicht geben.

Gelegentlich einer auf Anregung von W. NERNST unternommenen Erweiterung der Untersuchungen von W. NODDACK (siehe oben) entdeckte H. GRÜSS,¹ daß sich die Photoreaktion



durch Belichtung beigefügten Broms sensibilisieren läßt. Die Brombildungsgeschwindigkeit nimmt mit der Belichtung zuerst langsam zu, um bei totaler Absorption des Broms einen konstanten Wert zu erreichen. An dieser Auto-sensibilisation ließ sich das Äquivalentgesetz trotz des vom chemischen Standpunkt komplizierten Charakters bestätigen. Als Lichtquelle diente die durch ein Kupferoxydammoniakfilter (durchlässig für $436 \mu\mu$ und $406 \mu\mu$) annähernd monochromatisch gemachte Strahlung einer Uviol-Quecksilberlampe. Die Energie wurde, unter Berücksichtigung der an der vorderen Glaswand des Reaktions-troges erfolgenden Reflexion, mit einer Thermosäule gemessen. Das Güteverhältnis ergab sich im Mittel aus 16 Versuchen zu 0,885, also um 11,5% kleiner als das Äquivalentgesetz erfordert. Doch liegt diese Abweichung innerhalb der Fehlergrenze, die auf 20% geschätzt wird.

Eine Reihe interessanter, sensibilisierter photochemischer Reaktionen beschrieb F. WEIGERT.² Wasserstoff und Sauerstoff, die sich im sichtbaren Licht nicht vereinigen, verbinden sich nach Hinzufügen von Chlor ziemlich rasch. Schweflige Säure und Sauerstoff, deren Überführung in Schwefeltrioxyd, wie A. COHEN und H. BECKER³ zeigten, nur in dem von Quarz durchgelassenen Ultraviolett erfolgt, werden nach Zusatz von Chlor auch im sichtbaren Licht vereinigt. Belichtet man ein Gemisch von Chlor und Ozon mit Wellenlängen, die nicht vom Ozon, wohl aber vom Chlor absorbiert werden, so zerfällt das Ozon, während das Chlor unverändert bleibt. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit der absorbierten Lichtmenge proportional und die Zerfallsgeschwindigkeit von der Ozonkonzentration unabhängig, solange diese von 5% bis 1 $\frac{0}{00}$ variiert. In einer neueren Arbeit konnte BONHOEFFER⁴ diese Ergebnisse WEIGERTS beim Ozonzerfall bestätigen, außerdem aber gelang es ihm, das Verhältnis der Anzahl absorbierender zur Anzahl reagierender Moleküle zu bestimmen. Da der Ozonzerfall bei Gegenwart von Chlor auch im Dunkeln langsam erfolgt, wurde dem Belichtungsgefäß ein genau gleiches, aber verdunkeltes gegenübergestellt und beide durch ein mit Schwefelsäure gefülltes U-Rohr miteinander verbunden, das als Differentialmanometer wirkt und den Fortschritt der Reaktion an der mit fortschreitender Belichtung zunehmenden Druckdifferenz zu messen erlaubt

¹ ZS f Elektrochem. 29, 144 (1923)

² Ann. d. Phys (4) 24, 55, 243 (1907).

³ ZS. f phys Chem 70, 105 (1910).

⁴ ZS f Physik 13, 94 (1923)

Durch diese Anordnung kompensieren sich die Dunkelreaktionen in beiden Gefäßen. Aus dem Licht einer Üviolquecksilberlampe wurden mittels eines Kupferoxydammoniakfilters die Wellenlängen $\lambda = 436 \mu\mu$ und $406 \mu\mu$ isoliert und damit das Reaktionsgefäß bestrahlt. Die Bestimmung der absorbierten Energie geschah mit einer RUBENSSchen Thermosäule, indem zuerst die durch das leere, dann die durch das gefüllte Reaktionsgefäß gehende Strahlung gemessen wurde. Daraus ergab sich die Anzahl der verschwundenen Ozonmoleküle, dividiert durch die Anzahl eingestrahelter Quanten zu 2,03, d. h. pro eingestrahktes Quantum $h\nu$ verschwinden im Mittel 2 Ozonmoleküle. Auch Brom sensibilisiert den Ozonzerfall, doch ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa 15mal so groß, als bei der Sensibilisation durch Chlor. Es werden im Mittel 31 Ozonmoleküle pro $h\nu$ zersetzt.

Auch in festen Systemen sind sensibilisierte photochemische Reaktionen bekannt. Die praktisch wichtigste ist die Sensibilisierung der photographischen Trockenplatte.¹ Da das Bromsilber erst von $460 \mu\mu$ an absorbiert, ist die Platte für rotes Licht unempfindlich, obwohl die Energie langwelligeren Lichtes als $460 \mu\mu$ zur Spaltung des Haloids ausreichen würde. Farbt man aber das Bromsilberkorn mit einem Farbstoff an, der rotes Licht absorbiert, so wird die Platte in einem Wellenbereich empfindlich, der sich im allgemeinen mit dem Absorptionsband des Sensibilisators deckt. Das Maximum der Empfindlichkeit wird dabei gegenüber dem Absorptionsmaximum des Farbstoffes um 17 bis 27 Å.-E. nach dem roten Ende des Spektrums verschoben. Dies ist, worauf FRANCK² hinwies, gerade das Verhalten, das zu erwarten ist. Der Farbstoff nimmt die Energie $h\nu$ des roten Lichtes auf, gibt sie als mechanische Schwingungsenergie an ein AgBr-Molekül weiter und dissoziiert dieses quasithermisch. Die Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums erklärt sich leicht aus dem Äquivalentgesetz: Die auf gleiche absorbierte Energie bezogene Ausbeute wächst, je langwelliger das Licht ist, solange die Energie $h\nu$ noch zur Spaltung ausreicht.

F. WEIGERT³ untersuchte quantitativ die Sensibilisation der Auskopieremulsion durch Silber, von der man in der photographischen Kopiertechnik Gebrauch macht. Man kann nämlich schwach ankopierte Bilder durch Nachbelichtung unter einer Gelbscheibe auch ohne Negativ weiter kräftigen, da das System durch das vorhandene Silber für langwelliges Licht sensibilisiert ist. Das Güteverhältnis ist in diesem Falle ungefähr 1.

V. Die Sekundärreaktionen

A. Reaktionsketten

Es kann heute nicht mehr verwunderlich erscheinen, daß es nicht nur eine große Anzahl photochemischer Reaktionen gibt, bei denen das Güteverhältnis den Wert 1 unterschreitet, sondern auch solche, die eine viel zu große Ausbeute ergeben. Die eingehende Betrachtung des Primaraktes der Lichtwirkung (Abschnitt 3 des vorigen Kapitels) lehrte, wie in gewissen Fällen geringe Ausbeuten zwanglos erklärt werden können. Aber auch größere Güteverhältnisse als 1 sind durchaus nicht ratselhaft. Im Falle geringer Überschreitung des Gesetzes wurde schon auf die Möglichkeit der Deutung durch Folgereaktionen hingewiesen; die konsequente Fortführung dieses Gedankens führt zu der Annahme, daß der Primärprozeß zwar dem Äquivalentgesetz gehorchen aber durch eine

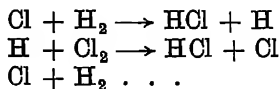
¹ H. W. VOGEL, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 6, 1305 (1873).

² ZS. f. Physik 9, 259 (1922)

³ Sitzungsber. Berl. Akad. in 1921, 641.

große Anzahl von Sekundärreaktionen so verwischt werden kann, daß der wirklich beobachtete Umsatz Ausbeuten von 1000 und mehr Molekeln pro absorbiertes Quant ergibt

Ein typisches Beispiel für diesen Fall ist die klassische photochemische Reaktion, die Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff im Licht. Schätzungen ergaben,¹ daß das Güteverhältnis in diesem Falle etwa 10^6 beträgt, und neuere experimentelle Untersuchungen² zeitigten Quantenausbeuten von $2,5 \times 10^4$ bis $1,1 \times 10^5$ bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $436 \mu\mu$. Eine von BODENSTEIN³ gegebene Deutung dieses Verhaltens stützt sich auf die Annahme, daß das Licht nur dazu dient, den Mechanismus einer Reaktionskette auszulösen. Nach NERNST geht diese über Chloratome, indem die Lichtwirkung in einer Spaltung des Chlormoleküls besteht und die gebildeten Atome nach dem Schema



ohne Lichtwirkung weiter reagieren, bis die Kette schließlich außer durch Zusammenstöße von $\text{Cl} + \text{H}$ durch solche von $\text{Cl} + \text{Cl}$ und $\text{H} + \text{H}$, also unter Bildung von Cl_2 und H_2 , abreißt. Wenngleich der Mechanismus in dieser einfachen Form nach späteren Untersuchungen nicht wahrscheinlich ist, so weist die Annahme einer Reaktionskette doch den richtigen Weg, der zur Erklärung der Überschreitungen des Äquivalentgesetzes in diesem und ähnlichen Fällen eingeschlagen werden muß. Im besonderen ist die Annahme einer Reaktionskette bei der photochemischen Salzsäurebildung nach einer Untersuchung von VEIGERT und KELLERMANN⁴ durchaus nicht mehr hypothetisch.

Um den Verlauf der Chlorknallgasvereinigung unmittelbar in den Anfangstadien der Belichtung kennen zu lernen, wurde eine Erscheinung benutzt, die unter dem Namen „Draper-Effekt“ bekannt ist: Belichtetes, zwischen Wasser eingeschlossenes Chlorknallgas zeigt, bevor das Gasgemisch sich nach Maßgabe der Absorption der Salzsäure im Wasser kontrahiert, eine deutliche Expansion. Diese Erscheinung beruht auf einer Erwärmung des Gases durch die Warmetonung der zu Anfang der Belichtung gebildeten Salzsäure. Da die Stärke des Effektes mit der Lichtempfindlichkeit des Systems zunimmt, kann der Effekt als Maß für die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden. Manometer registrieren die Expansion erst nach endlicher Zeit, sie wird deshalb direkt am Entstehungsorte mit Hilfe der TOPPLERSchen Schlierenmethode beobachtet (Abb 53).

Ein schnell rotierender Sektor S gestattet, das Chlorknallgas in der Zelle K mit schnell hintereinander folgenden Lichtblitzen zu bestrahlen. Vor der Zelle

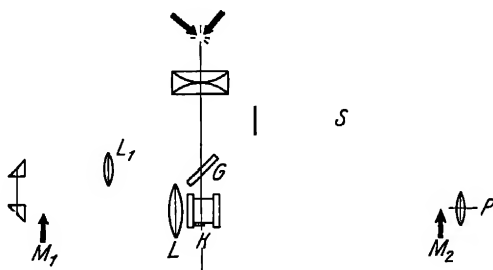


Abb 53 Anwendung der TÖPLERSchen Schlierenmethode zum Nachweis der Nachwirkung bei der photochemischen Chlorknallgasreaktion

¹ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys Chem 85, 329 (1913).

² G. KORNFIELD und H. MULLER, ZS. f. phys Chem. 117, 242 (1925) und A. COHEN und G. HEYMER, Naturw 14, 299 (1926)

³ l. c

⁴ ZS. f. Elektrochem 28, 456 (1922), ZS. f phys Chem 107, 1 (1923).

war eine unbelegte Spiegelglasplatte G angebracht, welche einen Teil des Lichtes mittels zweier Spiegelprismen auf die Beleuchtungsmesserschneide M_1 leitete. Die Linse L_1 bildet den Lichtbogen scharf auf der Messerschneide ab. L ist eine große, langbrennweitige Fernrohrlinse, die ein scharfes reelles Bild der Schneide M_1 auf die Schneide M_2 entwirft. Dicht hinter M_2 befindet sich das Objektiv P eines photographischen Apparates bzw. eines auf die Zelle K akkommodierten Fernrohres. Treten im Reaktionsgefäß optische Inhomogenitäten auf, so erscheinen sie im Fernrohr als erhellte oder verdunkelte Teile des Gesichtsfeldes, als Schlieren. Bei einer Tourenzahl des Sektorrades von etwa 600 pro Minute und einer Dauer von $1/320$ Sekunde für den Lichtblitz pro Umdrehung trat folgende Erscheinung auf: mit Einsetzen der Erregung des Chlorknallgases entwickelte sich langsam der Strahlengang in der Zelle, je nach der Stellung der Messerschneide dunkel auf hellem oder hell auf dunklem Grunde, verbreitete sich allmählich und erfüllte nach einiger Zeit die ganze Zelle. Die Erscheinung blieb auch dieselbe, wenn die Glasplatte so versetzt wurde, daß nach Einschalten einiger weiterer Prismen (in der Abbildung nicht gezeichnet) die Beleuchtung mit der Verzögerung einer halben Umdrehung nach der Erregung stattfand. Es liegt also eine typische Nachwirkungserscheinung vor.

In diesem Befund ist aber natürlich kein Beweis für oder gegen die vielen seit der NERNSTschen Formulierung vorgeschlagenen Reaktionsketten enthalten: Der Mechanismus der ältesten exakt untersuchten photochemischen Reaktion (BUNSEN und ROSCOE¹) ist noch immer ein Rätsel. Die Anwendung der bei der Untersuchung von Dunkelreaktionen bewährten Methoden der chemischen Kinetik führte zwar zu Formeln, die wie jene von BODENSTEIN und DUX die Geschwindigkeit der Lichtreaktion gut zu beschreiben gestatten, aber es ist noch nicht sicher, durch welche Kombination von Teilreaktionen diese Annäherungsformeln theoretisch gedeutet werden können. Es konnte aber festgestellt werden, daß die Länge der Reaktionskette durch ganz geringe Zusätze von Fremdgasen zum Teil wesentlich verkürzt, zum Teil ungeheuer vergrößert, vielleicht gar der Mechanismus überhaupt in andere Bahnen gelenkt werden kann.

Schon BUNSEN und ROSCOE machten bei ihren Untersuchungen die Beobachtung, daß die photochemische Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure zu Beginn der Belichtung klein ist und dann allmählich auf einen konstanten Wert ansteigt. Die Anfangsperiode, von BUNSEN und ROSCOE photochemische „Induktion“ genannt, wird, wie LUTHER und GOLDBERG² feststellten, durch ganz geringe Sauerstoffspuren hervorgerufen. CHAPMAN und Mc MAHON konnten dies bestätigen und zugleich nachweisen,³ daß auch O_3 , NO_2 , ClO_2 , NCl_3 und vor allem NH_3 reaktionsverzögernd wirken.⁴ Wie schwer es ist, sich von den letzten Spuren verzögernden Sauerstoffes frei zu machen, lehrt die Untersuchung von BODENSTEIN und DUX.⁵ erst nach monatelangem Durchleiten elektrolytisch entwickelten Chlorknallgases durch die Apparatur wurde keine Induktion mehr beobachtet.

Der Tatsache, daß sehr geringe Gasspuren die Reaktionsgeschwindigkeit merklich herabsetzten, steht jene gegenüber, daß manche Photoreaktionen durch

¹ „Photochem. Untersuchungen“, OSTWALDS Klassiker der exakten Wiss. Bd 34 und Bd 38.

² ZS. f. phys. Chem. 56, 43 (1906)

³ Journ. Chem. Soc. London 97, 845 (1910)

⁴ S. die Zusammenfassung in A. COEHN, Photochem. Vorgänge in Gasen. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 7, 577 (1910).

⁵ l. c.

Spuren von Wasserdampf beschleunigt werden. Oft ist überhaupt der Ablauf der Reaktion an die Gegenwart von Wasserdampf geknüpft. Dies ist um so merkwürdiger, als der Wasserdampf in all diesen Fällen selbst keine Strahlung absorbiert, ihm also keine optisch-sensibilisierende Wirkung, sondern eine chemische zuzuschreiben ist, wenn man nicht mit WEIGERT annehmen will, daß in zufällig zusammengetretenen Komplexen aus den reagierenden Komponenten und Wasserdampfmolekülen unter dem Einfluß der Strahlung ein Elektronenübertritt von der einen zur anderen Komponente eintritt, der im trockenen System nicht möglich ist. Sowohl diese Annahme wie auch jene, die dem Wasserdampf die Rolle eines Zwischenreaktions-Katalysators zuschreibt, d. h. eines Stoffes, der unter steter Neubildung an der Reaktion teilnimmt, sind vorerst nur hypothetisch.

In festem System sind Lichtreaktionen, die von Wasserdampf katalysiert werden, nur in geringer Zahl bekannt. Nach BAKER¹ ist ganz trockenes Chlorsilber gegen Licht völlig unempfindlich. Auch bei dem von P. LENARD² untersuchten Zinksulfid ist zur photochemischen Zersetzung in Zink und Schwefel Wasserdampf unbedingt erforderlich. Besonders groß wird die schwarzende Wirkung des Lichtes, wenn das Sulfid mit Wasser bedeckt wird. Man konnte mit LENARD daran denken, daß durch die Adsorption einer Wasserhaut an der Oberfläche des festen Körpers die Trennung von Zink und Schwefel bzw. Silber und Chlor befördert wird, gleichwie Wassermoleküle durch Anlagerung an Salz-moleküle deren Spaltung in Ionen bewirken. Zu einer ähnlichen Auffassung gelangte K. FAJANS³ gelegentlich der Untersuchung der Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption.

Während die Photolyse des Zinksulfids erst durch ziemlich beträchtliche Mengen Wasserdampf ermöglicht wird, sind die zur Herbeiführung mancher Lichtreaktionen in gasförmiger Phase notwendigen Feuchtigkeitsspuren nur gering. Es ist daher leicht erklärlich, daß das Versagen dieser Reaktionen bei scharfer Trocknung gar nicht leicht zu beobachten ist, so daß die Angaben der verschiedenen Autoren über den Einfluß der Trocknung einander oft widersprechen.

Von A. COHEN und H. TRAMM⁴ wurden einige ältere Beobachtungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf photochemische Gasreaktionen einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und zugleich eine Reihe neuer Tatsachen gefunden. Die Trocknung der Gase geschah unter Vermeidung jeglicher chemischer Trockenmittel durch fraktionierte Destillation im Hochvakuum.

Die schon früher aufgestellte Behauptung, daß stark getrocknetes Chlorknallgas sich im sichtbaren Licht nicht vereinigt, wurde von BODENSTEIN und DUX⁵ bis zu einem Wasserdampfdruck von 0,04 mm als nicht zutreffend gefunden. Mit Hilfe der nach der eben beschriebenen Methode hergestellten Gase konnten aber COHEN und TRAMM für einen darüber hinausgehenden Grad der Trocknung bestätigen, daß reines wasserdampffreies Chlorknallgas im sichtbaren Licht nicht reagiert. Ebenso ist nach ihren Versuchen die Zersetzung des Chlorwasserstoffes im Ultraviolett an die Anwesenheit von Wasserdampf gebunden. Die Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff ist

¹ Journ. Chem. Soc. London 61, 728 (1892)

² Ann. d. Phys. (4), 68, 553 (1922).

³ ZS. f. Elektrochem. 28, 499 (1922); s. auch W. STEINER, ZS. f. phys. Chem. 125, 275 (1927). K. FAJANS und W. STEINER, ebenda S. 307

⁴ Chem. Ber. 56, 458 (1923); ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).

⁵ l. c.

dagegen ebenso wie die Ozonbildung vom Wasserdampfdruck unabhängig. Durch Trocknung wird die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens herabgesetzt, die des Sulfurylchlorids sogar bis zum Ausbleiben der Vereinigung vermindert.

Die Frage, ob ein bis zum Ausbleiben der Salzsäurebildung im sichtbaren Licht getrocknetes Chlorknallgas sich im Ultraviolett nicht doch vereinigt, wurde von A. COEHN und G. JUNG¹ dahin entschieden, daß der Reaktionswiderstand, der die Vereinigung der Komponenten des Systems hindert, bei Aufnahme der strahlenden Energie in Form größerer Quanten auch ohne Mitwirkung des Wassers überwunden wird. Bei Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 300 \mu\mu$ tritt auch in weitgehend getrocknetem Chlorknallgas Vereinigung ein. Der zur Herbeiführung der Vereinigung im sichtbaren Licht notwendige Wasserdampfgehalt liegt bei 10^{-6} mm Hg.

COEHN und JUNG vermuteten als Primarvorgang eine Anregung des Chlormolekuls im sichtbaren, sowie im ultravioletten Licht. Sie meinten, daß das mit dem großen Energiequantum des ultravioletten Lichtes angeregte Chlormolekül Wasserstoffmoleküle aufzuspalten und so die Bildung von Chlorwasserstoff einzuleiten vermag, daß aber das nur mit dem kleineren Quantum des sichtbaren Lichtes angeregte Chlormolekül nicht die dazu nötige Energie besitzt und hier zunächst eine Wirkung auf die vorhandenen Wassermoleküle erfolgt. Man muß zwar mit FRANCK annehmen, daß die Primarwirkung des Lichtes im sichtbaren ($\lambda < 500 \mu\mu$) und ultravioletten Licht in einer direkten Dissoziation des Moleküls in die Atome besteht. Trotzdem ließ die von COEHN und JUNG vorgeschlagene Formulierung für die Salzsäurebildung im sichtbaren und ultravioletten Licht vorhersehen, daß die Vereinigung von trockenem Wasserstoff-Chlorgemisch im ultravioletten Licht mit viel geringerer Quantenausbeute verläuft als die des feuchten Gemisches im sichtbaren Licht. Diese Vorhersage wurde durch A. COEHN und G. HEYMER² bestätigt. Beim trockenen Chlorknallgas im ultravioletten Licht ist die Reaktionskette, verglichen mit der des feuchten Gases, ganz bedeutend kürzer, wenn nicht überhaupt ganz anderer Art: Trockenes Chlorknallgas vereinigt sich im ultravioletten Licht mit einer Quantenausbeute, die sicher kleiner ist als 7 Moleküle Chlorwasserstoff pro absorbiertes Quantum.

Eine sichere Deutung dieser Ergebnisse ist noch nicht möglich. Man könnte denken, daß das Wasser in einer chemischen Dunkelreaktion in die Kette eintritt. Dagegen scheint jedoch zu sprechen, daß nur ganz außerordentlich geringe Wasserdampfmenngen (10^{-5} mm Quecksilber) nötig sind, außerdem bleibt zunächst unverständlich, warum bei Wasserdampfpartialdrucken größer als etwa 10^{-4} mm Hg die Bildungsgeschwindigkeit der Salzsäure ganz unabhängig von der Wasserdampfmenge ist. Die Ansicht, daß der Primarakt der Lichtabsorption durch das Chlormolekül im feuchten Gas wesentlich anders ist als im trockenen, ist durch die genaue Untersuchung des Absorptionsspektrums durch G. KORNFELD und STEINER³ widerlegt, das Absorptionsspektrum trockenen Chlors weist auch bei größter Auflösung keinen Unterschied gegen das des feuchten auf. Unwahrscheinlich ist auch die Vermutung von R. G. W. NORRISH,⁴ daß der große Umsatz für ein Quantum sichtbaren Lichtes bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren daher rühre, daß das Chlormolekül in der adsorbierten Wasser-

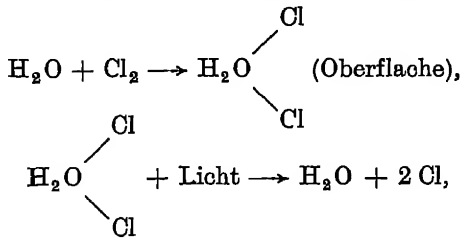
¹ Chem. Ber. 56, 696 (1923); ZS. f. phys. Chem. 123, 705 (1924).

² Naturw. 14, 299, 1928. Bestätigt durch G. KORNFELD und H. MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925); 118, 476 (1925).

³ ZS. f. Phys. 45, 325 (1927).

⁴ ZS. f. phys. Chem. 120, 205 (1926).

haut an der Gefäßwand unter Mitwirkung des Wassers im Licht dissoziiert werde.



während im ultravioletten Licht auch die Dissoziation im Innern ohne Mitwirkung von Wasser erfolge. Gegen diese Ansicht sprechen u. a. Versuche von A. COEHN und G. HEYMER, welche ergaben, daß auch im ultravioletten Licht aus feuchtem Chlorknallgas etwa 10^4 Moleküle Salzsäure pro absorbiertes Quant entstehen. Überdies müßte eine Vergrößerung der durchstrahlten Schichtdicke unter Beibehaltung der Konzentrationen von Wasserstoff, Chlor und Wasserdampf bei gleichbleibender Größe der bestrahlten Wand einen Einfluß auf die photochemische Ausbeute haben. Das ist aber nicht der Fall, wie schon von BUNSEN und ROSCOE angestellte Versuche lehren, die auf diesem Wege das LAMBERTSche Gesetz fanden.¹ Auch zeigen Versuche von A. COEHN und G. HEYMER über Wandkatalyse bei der photochemischen Chlorwasserstoffbildung,² daß die Photosynthese des Chlorwasserstoffes im sichtbaren Licht vollständig im Gasraum abläuft und nicht eines auslösenden Initialvorganges an einer Gefäßwand bedarf.

Ob die beim Belichten von Chlor in Gegenwart von übersättigtem Wasserdampf eintretende Kondensation des Wassers, die sich durch Nebelbildung kundgibt, die Ursache zur Auslösung der Chlorknallgaskette ist, steht noch nicht fest. Die eingehende Untersuchung der Kondensationskerne durch E. RADEL³ ergab, daß die im Licht gebildeten Kerne schnell wachsen und beim Verdunkeln wieder verschwinden. Der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Die Kerne zeigten keine Ladung.⁴ Man hat gelegentlich die Ansicht vertreten, daß die Kerne als metastabile, chemisch nicht faßbare Zwischenprodukte, von denen die Salzsäurebildung ausgehe, anzusehen seien. Dann mußten sie aber auch in ungesättigtem Wasserdampf auftreten, weil die Chlorknallgasreaktion auch bei einem Wasserdampfdruck von 10^{-4} mm noch sehr schnell verläuft.

B. Geschwindigkeit und Temperatur-Koeffizient photochemischer Reaktionen

Ein chemischer Umsatz zwischen zwei Molekülen *A* und *B* kann nur bei einer gewissen Anzahl aller Zusammenstöße der Moleküle *A* und *B* stattfinden (Kap. IV, S. 51 ff.). Diese Anzahl und damit die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$ der Reaktion ist durch die Gleichung gegeben:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha Z_{AB} \cdot e^{-\frac{W}{RT}}$$

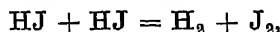
¹ BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 120, 217 (1926).

² Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 59, 1794 (1926).

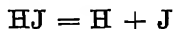
³ ZS. f. phys. Chem. 95, 378 (1920); s. a. P. V. BEVAN, Proc. Roy. Soc. 72, 5 (1903).

⁴ Schon früher hatte J. J. THOMSON nachgewiesen, daß in feuchtem Chlorknallgas bei eintretender Reaktion keine Ionisation nachweisbar ist. Im Einklang damit stehen die Ergebnisse von M. LE BLANC und M. VOLMER. Wenn überhaupt, können es nur weniger als 10^{-12} aller vom Licht aktivierten Chlormoleküle ionisiert sein.

Die Aktivierungswärme W wird bei den Dunkelreaktionen aus dem thermischen Energieinhalt des Systems genommen. Nun kann man zwar bei lichtempfindlichen Systemen den Molekülen einer Art bestimmte, genau abmeßbare Energiebeträge zuführen und damit durch Änderung der Lichtintensität die Anzahl der aktivierten Moleküle dosieren, aber es ist nicht nötig, daß das im Licht aktivierte Molekül mit den aktivierten Molekülen der entsprechenden Dunkelreaktion identisch ist. Daraus ergibt sich, daß der Reaktionsverlauf im Licht auch ganz anders sein kann als im Dunkeln. So fand M. BODENSTEIN, daß die Jodwasserstoffzersetzung im Dunkeln bimolekular, also im Sinne der Gleichung



im Licht dagegen monomolekular, also im Einklang mit den schon besprochenen Überlegungen nach dem Schema



verläuft.

Unterliegt das ursprüngliche Reaktionsprodukt keinen weiteren Umsetzungen, so ist die Geschwindigkeit der Reaktion, der im Zeitelement Δt erfolgende Umsatz Δx

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \{h\nu\},$$

wenn man mit $\{h\nu\}$ die Anzahl der im Zeitelement Δt absorbierten Lichtquanten bezeichnet. In diesem Falle ist das Äquivalentgesetz streng erfüllt. In den meisten Fällen aber reagieren die primär entstandenen Produkte weiter. Ist der anschließende Mechanismus einfach wie bei der Jodwasserstoffzersetzung, so ist

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \{h\nu\}.$$

Dabei ist n ein Proportionalitätsfaktor, der im Falle der Zersetzung des Jodwasserstoffes oder Bromwasserstoffes gleich 2 ist. Reaktionen dieser Art nennt BODENSTEIN primäre Reaktionen¹; das sind also solche Reaktionen, bei denen der auf den Absorptionsakt folgende chemische Umsatz einfacher Natur ist, weil die ursprünglichen Reaktionsprodukte bei der nachfolgenden chemischen Umsetzung keine neuen reaktionsfähigen Stoffe erzeugen. Die zur Beobachtung kommende Reaktionsordnung hängt ganz davon ab, wieviel Quanten pro Zeiteinheit vom System absorbiert werden. Ist die Absorption so stark, daß $\{h\nu\}$ — natürlich konstante Intensität der Belichtung vorausgesetzt — in weiten Grenzen von der Konzentration der absorbierenden Molekülsorte unabhängig ist, so ist $\{h\nu\}$ zeitlich konstant und die Geschwindigkeit daher

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = k,$$

die Reaktion also von der nullten Ordnung. Sofern die Absorption, wie dies praktisch stets der Fall ist, auch von der Temperatur unabhängig ist, so ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit gleich 1. Dasselbe ist auch der Fall bei mittelstarker und schwacher Absorption. Bei mittelstarker Absorption ergibt sich die Anzahl der absorbierenden Moleküle aus dem BEERSchen Gesetz. Die Geschwindigkeit ist dann

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \cdot \{h\nu\} = n \cdot E_0 (1 - e^{-ac}).$$

¹ Dieser Begriff darf nicht mit Primärakt verwechselt werden

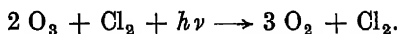
Dabei bedeutet α den Absorptionskoeffizienten, C die Konzentration der absorptionsfähigen Moleküle, E_0 die Anzahl der in der Zeit Δt eingestrahnten Quanten. Bei schwacher Absorption ist die absorbierte Lichtenergie der Konzentration C proportional, die Geschwindigkeit daher

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = n \cdot \{h\nu\} = k \cdot C,$$

der Reaktionsverlauf also monomolekular.

Tatsächlich ist im Sonnenlicht, bei dessen Benutzung BODENSTEIN den monomolekularen Zerfall des Jodwasserstoffes fand, die Absorption schwach und der Konzentration proportional. Zum Nachweis umgab er die mit Jodwasserstoff gefüllten Glasröhren mit weiteren Manteln aus Glas und füllte einige von den Manteln mit Luft, andere mit Jodwasserstoff. Nach längerer gleichzeitiger Belichtung erwies sich die Zersetzung des Jodwasserstoffes in den Innenröhren in beiden Fällen praktisch gleich. Eine erhebliche Absorption des wirksamen Lichtes innerhalb der verwendeten Schichtdicke trat also nicht ein.

Zu den primären Reaktionen sind u. a. auch die sensibilisierten Reaktionen zu zählen. Am eingehendsten ist der durch Chlor sensibilisierte Ozonzerfall untersucht:



WEIGERT¹ maß die Geschwindigkeit der Zersetzung durch die Ausdehnung, die eine bis 4% Ozon enthaltende, durch einen Schwefelsäurefaden in einer Kapillare abgesperrte Sauerstoffmenge nach Zusatz von zirka 5% Chlor infolge der Reaktion $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ erfährt. Den Verlauf zeigt Abb. 54. Der Druck ist auf der Ordinate, die Zeit auf der Abszisse aufgetragen. Der im Dunkeln (in der Abbildung schraffierte) konstante Druck stieg beim Belichten zunächst sehr stark, dann nach etwa fünf Minuten gleichmäßig an. Beim Annähern der Lichtquelle (die Entfernung ist in der Abbildung angegeben) wird der Anstieg steiler. Beim Verdunkeln wird der Verlauf horizontal und beim Wiederbelichten steigt die Zersetzung in derselben Neigung wie vorher an, bis die Kurve ganz plötzlich horizontal wird und beim Verdunkeln konstant bleibt. Wenn kein Ozon mehr vorhanden ist, hört die Zersetzung mit einem scharfen Knick auf. Die Reaktion ist also von der Ozonkonzentration völlig unabhängig, die Zersetzung des Ozons also von der nullten Ordnung. Dieses Verhalten kann man unter der Annahme deuten, daß im Licht angeregte Chlormoleküle entstehen, welche ihre Energie an Ozon abgeben, wobei dieses zerfällt. Da die Reaktion aber auch bei sehr geringer Ozonkonzentration von dieser unabhängig ist, muß man annehmen, daß entweder das angeregte Chlormolekül seine Energie überhaupt nur an Ozonmoleküle abgeben kann oder aber an ein anderes Chlormolekül, das dann an seine Stelle tritt. Dieser von BODENSTEIN² diskutierte Deutung steht allerdings u. a. die FRANCKsche Annahme der spontanen Dissoziation des Chlormoleküls bei der hier in Frage kommenden Wellenlänge entgegen.

Mit größerer Sicherheit läßt sich der Mechanismus der (nicht sensibilisierten) Ozonzerersetzung im roten Licht angeben. Hier findet offenbar der Vorgang

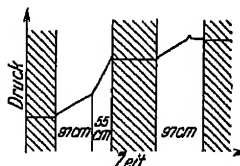


Abb. 54 Zeitlicher Verlauf der durch Chlor für sichtbares Licht sensibilisierten Ozonzerersetzung (WEIGERT). Druckzunahme bedeutet Ozonzerersetzung. Die schraffierten Teile geben die Druckperioden an, die Zahlen in den nichtschraffierten Teilen die Entfernung der Lichtquelle vom Reaktionsgefäß in Zentimetern.

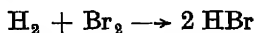
¹ F. WEIGERT, ZS f Elektrochem. 14, 591 (1908).

² ZS. f. phys. Chem. 120, 129 (1926).

$O_3' + O_3 = 3 O_2$ statt. Denn nach den Messungen von KISTIAKOWSKI¹ hemmen Zusätze von O_2 , CO_2 , CO , N_2 , Ar , He die Zersetzungsgeschwindigkeit. Das ist so zu verstehen, daß mit den Stößen $O_3' + O_3$, die zur Zersetzung führen, Stöße der Art $O_3' + N_2$ konkurrieren, d. h. Stöße, bei denen die Anregungsenergie chemisch nutzlos verbraucht wird. Daß die verschiedenen Zusatzgase verschieden stark hemmen, also z. B. weniger Stöße $O_3' + He$ als $O_3' + CO$ mit einer Energieabgabe des O_3' verbunden sind, findet sein Analogon in der Auslöschung der Fluoreszenz von Quecksilber durch beigemischte Gase, auch hier wirken verschiedene Gase verschieden stark. Aus dieser Annahme ergibt sich für die Ozonzersetzung im sichtbaren Licht die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \{h\nu\} \cdot \frac{k_1 [O_3]}{k_2 [O_3] + k_3 [O_2] + k_4 [N_2] + \dots}$$

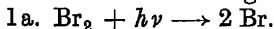
Entstehen durch den ursprünglichen chemischen Prozeß instabile reaktionsfähige Produkte, die im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen ihrerseits weitere reaktionsfähige Stoffe neu bilden — derartige Reaktionen nennt BODENSTEIN Sekundärreaktionen —, so wird der Gesamtvorgang so sehr kompliziert, daß es schwierig wird, die Versuchsergebnisse durch eine theoretisch deutbare Formel wiederzugeben. Der einzige Fall, bei dem dies mit großer Sicherheit gelang, ist die photochemische Bromwasserstoffbildung.² Die Untersuchung der Kinetik der Dunkelreaktion³



hatte ergeben, daß die Reaktion über die folgenden Zwischenstufen verläuft:

1. $Br_2 \rightarrow Br + Br$,
2. $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$,
3. $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$,
4. $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$,
6. $Br + Br \rightarrow Br_2$.

Vorgang 2. ist der langsamste. Er bestimmt also das Tempo der Gesamtreaktion. Dagegen erfolgen die Prozesse 3. und 4. nahezu bei jedem Stoß, beide konkurrieren miteinander unter Rückbildung je eines Bromatoms. Daher ist das Gleichgewicht zwischen 1. und 6., also das Gleichgewicht der Bromdissoziation dauernd eingestellt. Vergrößert man nun die im thermischen Gleichgewicht mit den Brommolekülen stehende Konzentration der Bromatome durch Bestrahlung mit blauvioletttem Licht, so steigt die Geschwindigkeit der Reaktion an, und zwar bei genügender Lichtintensität und geeigneter Temperatur so schnell (bei etwa 200° auf das 300fache der Dunkelreaktion), daß man die Dunkelreaktion $Br_2 \rightarrow 2 Br$ vernachlässigen kann. An ihre Stelle tritt der Vorgang



Der Umstand, daß die Zwischenprodukte H und Br sich nicht anhäufen, also nicht in faßbaren Konzentrationen auftreten, spricht dafür, daß sie ebenso schnell verschwinden wie auftreten, also $+\frac{\Delta H}{\Delta t} = -\frac{\Delta H}{\Delta t}$ bzw. $+\frac{\Delta Br}{\Delta t} = -\frac{\Delta Br}{\Delta t}$ ist. Nach dem obigen Schema ist die Bildungsgeschwindigkeit des Bromwasserstoffes

$$+\frac{\Delta HBr}{\Delta t} = k_2 \cdot [Br] \cdot [H_2] + k_3 [H] [Br_2] - k_4 [H] [HBr] \dots$$

¹ ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1925)

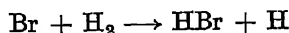
² M. BODENSTEIN und H. LUTKEMEYER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208, 1925.

³ M. BODENSTEIN und LIND, ZS. f. phys. Chem. 57, 169, 1906

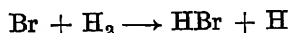
Die darin vorkommenden Größen $[H]$ und $[Br]$ erhält man, indem man $+\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$, $-\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$, $+\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$, $-\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$ aus den Gleichungen 1a, 2, 3, 4, 6 ausrechnet und daraus die im stationären Zustand, also bei $+\frac{\Delta[H]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[H]}{\Delta t}$ und $+\frac{\Delta[Br]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[Br]}{\Delta t}$ vorhandenen H- und Br-Atomkonzentrationen bestimmt. Durch Einsetzen in die Gleichung auf S. 86 (unten) ergibt sich dann

$$+\frac{\Delta[HBr]}{\Delta t} = 2k_2 \cdot \frac{[H_2] \sqrt{\frac{\{h\nu\}}{k_0}}}{1 + \frac{k_4}{k_3} [HBr]}$$

Genau dasselbe Gesetz fanden BODENSTEIN und LIND¹ bei der Untersuchung der entsprechenden Dunkelreaktion, nur daß an Stelle von $\sqrt{\frac{\{h\nu\}}{k_0}}$ die Größe $\sqrt{\frac{k_1}{k_0} [Br_2]}$ tritt. Es ist also gleichgültig, ob die zur Einleitung der Reaktionskette notwendigen Br-Atome durch Licht oder thermisch erzeugt werden. Die Teilreaktion 2:

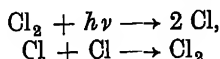


ist die einzige, die stark temperaturabhängig ist, die Reaktionen 3 und 4 sind, abgesehen von der nur geringen Erhöhung der gaskinetischen Stoßzahl, von der Temperatur unabhängig, ebenso 6 und natürlich auch 1a. Dagegen fuhr bei der Reaktion



nur ein sehr geringer, stark temperaturabhängiger Bruchteil aller Stöße zum Umsatz. Es liegt in der Eigenart des Mechanismus dieser Reaktion, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus der Lichtintensität ist, und man erkennt, daß die Frage nach der Gültigkeit des Äquivalentgesetzes in diesem Fall überhaupt gar keinen Sinn mehr hat, wenn man nicht das Äquivalentgesetz überhaupt nur auf den Primärakt anwenden will, dann aber ist das Äquivalentgesetz identisch mit dem Gesetze der quantenhaften Absorption überhaupt.

Auch für die Bildung von Phosgen und Chlor aus Kohlenoxyd ist die Wurzel aus der absorbierten Energie maßgebend. Man kann vermuten, daß auch hier ein stationärer Zustand zwischen den Vorgängen



besteht. Jedoch haben die von BODENSTEIN und seinen Mitarbeitern ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen bisher noch keine theoretisch deutbare Geschwindigkeitsformel ergeben.

Noch rätselhafter ist der Mechanismus der Salzsäurebildung im Licht aus Chlor und Wasserstoff, bei der in nicht zu stark getrockneten Gasen pro $h\nu$ blauen Lichtes etwa 10^4 Cl_2 -Moleküle umgesetzt werden. Die erste eingehende Geschwindigkeitsuntersuchung verdanken wir BODENSTEIN und DUX. Sie verwandten eine Anordnung, die in Abb. 55 wiedergegeben ist. Im Elektrolyseur A von $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt wurde aus konzentrierter Salzsäure Chlorknallgas entwickelt

¹ ZS f. phys. Chem. 57, 168 (1906)

Das Gas strich durch drei Spiralwaschflaschen, eine mit Wasser, zwei mit konzentrierter Schwefelsäure, durch ein Filter von Asbestfasern und konnte dann entweder direkt zu einem Absorber oder durch das Reaktionsgefäß *F* geführt werden. Dieses bestand aus einem zylindrischen Glasrohr von 33 mm äußerem Durchmesser und etwa 25 cm Länge, oben und unten mit kapillaren Leitungen verbunden. Verschllossen wurden diese durch schräg gebohrte Kapillarahnen, die mit gut chloriertem Hahnfett geschmiert waren. Das Reaktionsgefäß war fest an einem Wandbrett montiert, auf dem auf Schienen eine lichtdichte Kassette *R* mit Schieber *l* über dasselbe geschoben werden konnte, oder ein DEWAR-Gefäß mit flüssiger Luft, oder ein Solenoid, das die mit Eisenfeilicht gefüllte Kugel *K* zu heben und damit nach dem Wiederverdampfen von Chlor

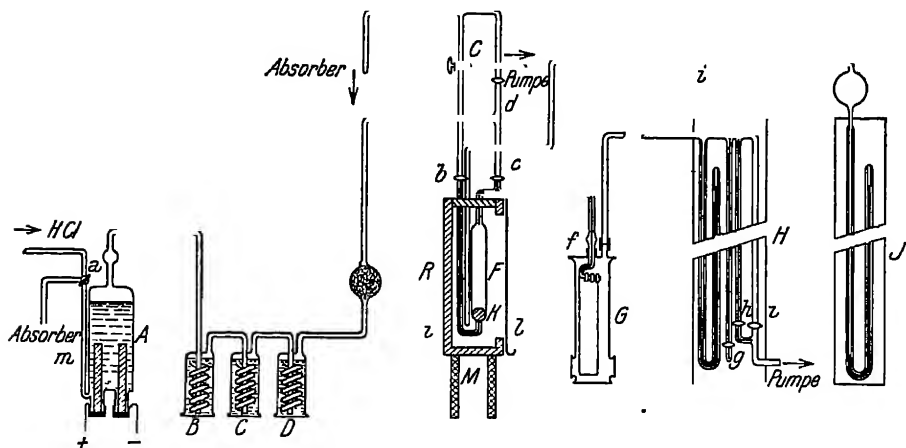


Abb 55. Anordnung von M. BODENSTEIN und DUX zur Messung der Geschwindigkeit der Chlorknallgasreaktion. A Elektrolyseur zur Herstellung des Chlorknallgases. B, C, D Waschflaschen zur Reinigung und Trocknung F Reaktionsgefäß. G Quarzspiralmanometer. H Quecksilbermanometer J Tensionsthermometer

und Salzsäure die Gase zu mischen gestattete. Seitlich kommunizierte das Reaktionsgefäß mit dem Quarzmanometer *G*, einer flachen Spirale von etwa vier vollen Windungen mit 25 cm langem Zeiger, dessen Ende einer am Manometer selbst angeschmolzenen festen Spitze gegenüber steht. Beide Spitzen, mit Flußsaure geätzt, können durch Einlassen oder Entfernen der Luft im Manometermantel mittels der engen Rohren *g* und *h* unter Beobachtung mit einem Mikroskop aufs exakteste zum Einspielen gebracht werden; der am Quecksilbermanometer *H* abgelesene Druck gibt dann den Druck des Gases im Reaktionsgefäß.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Formel.

$$+ \frac{\Delta [\text{HCl}]}{\Delta t} = k \cdot \frac{J_0 [\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}$$

darstellen. Entgegen einem von BALY und BARKER¹ veröffentlichten Befund, daß einer Vergrößerung der Lichtintensität auf das sechsfache ein zwölffacher Umsatz entsprache, konnten G. KORNFELD und H. MÜLLER² die strenge Proportionalität von Ausbeute und Lichtintensität, also das VAN'T HOFFsche Licht-

¹ Trans. Chem. Soc. 119, 653 (1921).

² ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925).

mengengesetz erneut bestätigen, das auch dann gewahrt bleibt, wenn die eingestrahlte Intensität auf $\frac{1}{64}$ geschwächt wird. Die geschwindigkeitshemmende Wirkung des Sauerstoffes, der sich nur sehr schwer weitgehend entfernen läßt, ist für viele photochemische Chlorreaktionen charakteristisch, aber noch nicht befriedigend gedeutet. Die von BODENSTEIN und DUX aufgestellte empirische Geschwindigkeitsformel muß natürlich als Annäherungsformel angesehen werden, und es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Formel kinetisch aus der Annahme gewisser Teilreaktionen abzuleiten. N. THON¹ hat die bis 1925 vorliegenden Messungen der photochemischen Salzsäurebildung, vornehmlich vom Standpunkt der Reaktionskinetik, zusammengestellt.

Man hat lange Zeit geglaubt, daß der häufig beobachtete geringe Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit für photochemische Reaktionen charakteristisch sei. Dabei versteht man unter Temperaturkoeffizient das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei zwei um 10° voneinander verschiedenen Temperaturen. Dieses Verhältnis ist bei den Dunkelreaktionen und normalen Temperaturen im allgemeinen rund 2 und nimmt oft mit wachsender Temperatur langsam ab. Einige Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen vereinigt Tabelle 13.²

Tabelle 13. Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen

Lichtempfindliches System	Temperaturbereich	Temp.-Koeff.
Chininsulfat + CrO_3	+ 20° bis + 70°	+ 1,04
Photographische Platte mit Entwicklung ..	— 190° „ + 20°	+ 1,03
Anthracen (Polymerisation)	{ — 32° „ + 90°	+ 1,00
	+ 154° „ + 164°	+ 1,21
Br_2 + Benzol	+ 6° „ + 19°	+ 1,40
Vinylchlorid (Polymerisation)	+ 15° „ + 25°	+ 1,03
HgCl_2 + FeCl_2 in H_2O	+ 20° „ + 60°	+ 1,04
H_2O_2 (Zersetzung)	+ 21° „ + 34°	+ 1,32
H_2 + Br_2	+ 160° „ + 210°	+ 1,50
$2\text{HJ} + \text{O}$ (wässrige Lösung)	+ 5° „ + 50°	+ 2,07
$\text{CHJ}_3 + \text{O}$ (in Benzol)	+ 6° „ + 51°	+ 2,61
Br_2 + Toluol		+ 1,8
H_2 + Cl_2	+ 10° „ + 60°	+ 1,1 bis 1,5
$\text{CO} + \text{Cl}_2$		+ 0,9

Wenngleich der Temperaturkoeffizient in manchen Fällen nahezu gleich 1 ist, so sind doch auch beträchtliche Abweichungen bekannt. Dieses Verhalten ist aber verständlich. Wenn der ursprüngliche Lichtvorgang Produkte erzeugt, die selbst wieder reaktionsfähige Stoffe neu bilden, so wird die Größe des Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion ganz davon abhängen, ob und wie die Folgereaktionen durch die Temperatur beeinflussbar sind. Stets ist der Vorgang der Lichtabsorption selbst in weiten Grenzen von der Temperatur unabhängig, wie man aus der bei erhöhter Temperatur im allgemeinen nur sehr geringen Veränderung der Absorptionsspektren ersieht. Als vollständig aufgeklärt kann der Temperaturkoeffizient der Bromwasserstoffbildung gelten. Er ruht allein von dem der Teilreaktion $\text{Br} + \text{H}_2 = \text{HBr} + \text{H}$ her. Diese endotherme

¹ Fortschr. d. Chem., Phys u. Phys. Chem., Bd 18, H. 11

² J. PLOTNIKOW stellte in seinem „Lehrbuch der Photochemie“ eine größere Zahl von Messungen des Temperaturkoeffizienten zusammen.

Reaktion findet nur bei einer bevorzugten Zahl von Stößen $\text{Br} + \text{H}_2$ statt. Die notwendige Aktivierungsenergie (s. S. 51) beträgt 17640 cal, so daß die „erfolgreichen“ Stöße den Bruchteil $e^{-\frac{17640}{RT}}$ aller vorkommenden ausmachen, somit bei 300° nur 10^{-13} aller Stöße. Man kann also den geringen Temperaturkoeffizienten nicht als charakteristisch für die Photoreaktionen ansehen, es sei denn, daß man darunter den Temperaturkoeffizienten der primären Lichtwirkung selbst versteht. So wäre nach der früheren Auffassung ein Temperaturkoeffizient kleiner als 1, wie ihn E. HEISENBERG bei der Phosgenbildung fand, vollständig unverständlich. Jede einzelne Teilreaktion hat natürlich, sofern die ARRHENIUSsche Annahme der aktivierten Moleküle zu Recht besteht, woran kaum gezweifelt werden kann, einen Temperaturkoeffizienten größer als 1. Aber es ist nicht überraschend, daß im Spiel der Dunkelreaktionen, die auf die primäre Lichtwirkung folgen, auch einmal eine solche vorkommt, welche hemmend und zugleich mit steigender Temperatur viel geschwinder als die reaktionsfordernden Teilreaktionen wirkt.

Bemerkenswert, aber noch nicht theoretisch gedeutet, ist die bei manchen Reaktionen gefundene Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge. Tabelle 14 enthält einige solcher Angaben.

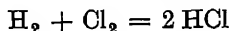
Tabelle 14. Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Wellenlänge des Lichtes

Lichtempfindliches System	Lichtfarbe					Autor
	gelb	grün	blau	viol.	ultra-viol.	
Silbercitratpapier			1,91		1,07	PADOA und MERVINI
Gewohnl. fotogr. Platte ..			1,05	1,05	1,05	PADOA und MERVINI
						DALETZKI
Schwach vorbelichtete Platte .	1,04	1,04	1,03			DALETZKI
Mit Pinachrom sensib. Platte.	1,08	1,08	1,04			DALETZKI
Salicyliden- β -Naphthylamin...			1,08	1,45	1,39	PADOA und ZAZZARONI
Chlorknallgas	1,50	1,31	1,21	1,17		PADOA und BUTIRONI

Soweit die bisher vorliegenden Angaben überhaupt einen Schluß zulassen, scheint der Temperaturkoeffizient mit wachsender Wellenlänge schwach zuzunehmen. Vielleicht hängt dies damit zusammen, daß ein mit langwelligerem Licht aktiviertes Molekül, um reaktionsfähig zu werden, größere kinetische Energie besitzen muß, als ein mit kurzwelligerem Licht aktiviertes Molekül (vgl. auch S. 70 f.).

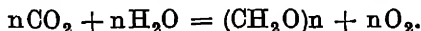
C. Stationäre Zustände in belichteten Systemen

Die photochemische Salzsaurebildung und die Jodwasserstoffzersetzung im Licht sind Typen zweier Klassen photochemischer Prozesse. Die Reaktion

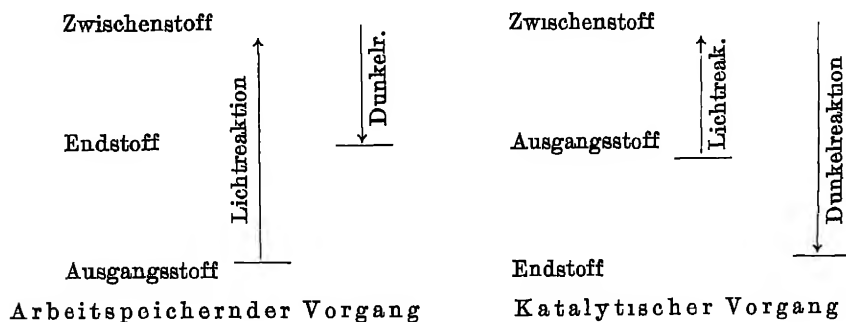


verläuft auch im Dunkeln von selbst, nur bei Zimmertemperatur unvergleichlich viel langsamer als im Licht, dieses wirkt nur beschleunigend, den „Reaktionswiderstand“ beseitigend: die photochemische Chlorwasserstoffbildung ist eine katalytische Lichtreaktion. Eingehend untersuchte katalytische Photoreaktionen sind die Phosgenbildung aus Kohlenmonoxyd und Chlor, die Ozon-zersetzung, die Oxydation von Jodwasserstoff in wässriger Lösung, die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und die Oxydation von Chinin durch Sauer-

stoff oder Chromsaure. Weniger häufig ist die Zahl der Reaktionen vom Typus der Jodwasserstoffzersetzung. Hier wird durch das Licht den chemischen Kräften entgegen Arbeit geleistet, man nennt sie arbeitspeichernde photochemische Vorgänge. Der wichtigste Repräsentant ist die Bildung von Stärke aus Kohlensäure und Wasser in der pflanzlichen Zelle, die Assimilation



Andere arbeitspeichernde Vorgänge sind die Umwandlung von Anthracen in Dianthracen, die Bromwasserstoff-, Chlorwasserstoff-, Kohlensäure- und Wasserdampfzersetzung, die Bildung von Ozon aus Sauerstoff und andere mehr. M. BODENSTEIN entwickelte eine Vorstellung — die, wie wir sahen, auch einer tieferen Begründung nicht entbehrt —, nach der alle photochemischen Vorgänge, die katalytischen sowohl als auch die arbeitspeichernden, primär energie-speichernd verlaufen, nämlich unter Bildung eines — vorerst noch hypothetischen — instabilen, energiereichen „Zwischenstoffes“, der sich in einer rein chemischen Dunkelreaktion umsetzt. Je nachdem nun das entstehende Endprodukt dieses thermischen Vorganges energetisch höher oder niedriger steht als der Ausgangsstoff, haben wir einen arbeitspeichernden oder einen katalytischen photochemischen Prozeß vor uns. Folgendes von BODENSTEIN angegebene Schema mag die Verhältnisse illustrieren.



Jedoch lassen sich Reaktionen auffinden, die bei Bestrahlung nicht vollständig verlaufen, sondern einem bestimmten, von äußeren Faktoren bedingten stationären Zustand zustreben. So ist z. B. bekannt, daß Sauerstoff im Licht der Quarzlampe weitgehend in Ozon verwandelt wird, dagegen wird reines Ozon bei derselben Bestrahlung teilweise zersetzt. Beim zweiten Prozeß spielt das Licht die Rolle eines Katalysators, denn die im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur neben Sauerstoff beständige Menge Ozon ist unmeßbar klein, der umgekehrte Vorgang hingegen, die Ozonbildung, ist ein arbeitspeichernder Prozeß. Das Licht verschiebt also hier den thermischen Gleichgewichtszustand; es bildet sich ein neuer, von der Art der Bestrahlung abhängiger Zustand aus, von dem das System nach Aufhören der Belichtung in den Zustand des gewöhnlichen „Dunkelgleichgewichtes“ zurückzukehren strebt. Der stationäre Zustand im Licht entsteht — wie die wahren thermodynamischen Gleichgewichte — aus der Gegenwirkung zweier Reaktionsgeschwindigkeiten. Zwei Fälle sind bisher bekannt und untersucht:

1. Nur die eine Reaktionsrichtung ist lichtempfindlich, bei ausreichender Anhaufung ihrer Produkte erfolgt die Rückbildung der Ausgangsstoffe von selbst mit solcher Geschwindigkeit, daß sich aus dem Gegeneinander von Licht- und Dunkelwirkung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Reaktions-

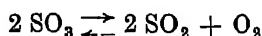
produkte beider Wege als stationärer Zustand einstellt. Hierher gehört die Polymerisation des Anthracens. Ist bei Vorgängen dieser Art die Dunkelgeschwindigkeit unmeßbar klein, so geht die Lichtreaktion praktisch zu Ende, wie bei der Zersetzung des Ammoniaks im ultravioletten Licht (COEHN und PRIGENT).

2. Beide Reaktionsrichtungen sind lichtempfindlich, in beiden wirkt das Licht, aber mit verschiedener Wellenlänge. Hieher gehört das von E. WARBURG und F. REGENBERG untersuchte Ozon und die von A. COEHN und seinen Mitarbeitern untersuchten Fälle der Bildung und Zersetzung von SO_3 , HCl , HBr , HJ , COCl_2 , H_2O und CO_2 .

Die Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion, τ_r und τ_g , bestimmen den Temperaturkoeffizienten τ des stationären Zustandes:

$$\tau = \frac{\tau_r}{\tau_g}.$$

Wird die Lage des stationären Endzustandes bei Temperaturänderungen nicht beeinflusst, so haben die Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion denselben Temperaturkoeffizienten. Dieses Verhalten wurde beim Gleichgewicht



gefunden. Sind die Temperaturkoeffizienten beider Geschwindigkeiten verschieden, so hat der stationäre Lichtzustand selbst auch einen Temperaturkoeffizienten. (Beispiel: Anthracen \rightleftharpoons Dianthracen.)

Zur Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des Schwefeltrioxydgleichgewichtes benutzten COEHN und BECKER bei höheren Temperaturen (bis 800°) die in Abb. 56 gezeichnete Anordnung. Um das etwa 1 m lange Leucht-

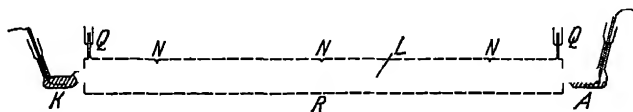


Abb. 56. Anordnung zur Untersuchung des Temperaturkoeffizienten des Schwefeltrioxydgleichgewichtes (nach COEHN und BECKER)

rohr einer Quarzlampe (K = Kathode, A = Anode) ist ein weiteres Rohr R aus undurchsichtigem Quarz herumgelegt und an den Enden damit verschmolzen. Die Zuleitung des Gasgemisches zu dem ringförmigen Reaktionsraum und die Ableitung geschieht durch die beiden mit Quecksilberschliffen Q versehenen Ansätze. Um das äußere Rohr ist ein Nickeldraht gewickelt und weiter als Wärmeschutz eine starke Asbestschnur, um so durch elektrische Heizung beliebige Temperaturen im Reaktionsraum herstellen zu können. Die Temperaturmessung geschah mit Thermoelementen, die in die drei kleinen Napfchen N eingeführt waren. Mit dieser Apparatur wurden Versuche bei 450° , 600° und 800° angestellt: es ergab sich stets dasselbe Gleichgewicht. Bei Messungen im Intervall von 50° bis 100° in der COEHN-BECKERSchen Lampe (s. S. 94) wurde ebenfalls stets derselbe Endzustand erreicht.

22. Ozon. Von gasförmigen Systemen hat man zuerst beim Ozon hier in Betracht kommende Tatsachen gefunden. Es ist seit langem bekannt, daß beim Durchgang stiller Entladungen durch Luft oder Sauerstoff Ozon entsteht. Von NERNST wurde zuerst die Vermutung ausgesprochen,¹ daß man es dabei mit einem photochemischen Prozeß zu tun habe. In der Tat gelang es LENARD (1900),

¹ Ber. üb. d. erste Jahresvers. d. Deutsch. elektrochem. Ges. 1894, S. 38

durch Bestrahlung von Sauerstoff mit ultraviolettem Licht Ozonbildung zu erhalten. Die umgekehrte Wirkung, die Ozonzersetzung, fand E. REGENER.¹

Er bediente sich dabei des Apparates Abb. 57, der dem von WARBURG für das Studium stiller Entladungen benutzten nachgebildet ist. Ein Ozonrohr aus Quarzglas *O* ist aus einem inneren Rohr von 2 cm Weite gebildet, mit dem ein zweites, weiteres Rohr so verschmolzen ist, daß ein ringförmiger Raum entsteht. Der darin enthaltene Sauerstoff kann nach Anlegen einer äußeren und inneren Belegung mit Hilfe eines Induktatoriums ozonisiert werden. Nach Entfernen der Belegungen konnte im Innern der Röhre eine Funkenstrecke als Quelle für das ultraviolette Licht angebracht werden. An die Röhre war eine Quarzkapillare angeschmolzen und an diese bei *D* mit Hilfe von Siegellack eine Glaskapillare angesetzt, die zu einem Glasgefäß *H* von annähernd gleichem Volumen wie *O* führte. In dem unteren Teil des kapillaren U-Rohres befand sich Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit, aus deren Bewegung die Volumänderung des Gases in *O* zu erkennen war. Wurde nun der in dem ringförmigen Raum enthaltene Sauerstoff zuerst nach Anbringung der Belegungen durch stille Entladungen bis zu etwa 6% ozonisiert und dann nach Entfernung der Belegungen durch die innen angebrachte Funkenstrecke belichtet, so fand die gesuchte Desozonisierung statt bis zu etwa 2,2%. Wurde umgekehrt reiner Sauerstoff in dem ringförmigen Raum in gleicher Weise bestrahlt, so erfolgte Ozonisierung, und zwar ebenfalls bis zu etwa 2,2%; bei dieser Konzentration hielten beide Wirkungen sich das Gleichgewicht.

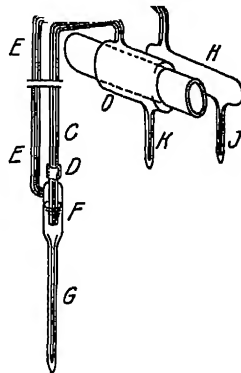


Abb. 57. Apparat nach E. WARBURG zum Studium stiller Entladungen

Eine andere Anordnung benutzten F. FISCHER und F. BRAEHMER, um die Bedingungen für die Ozonbildung im Licht zu untersuchen.² In der Quecksilberlampe aus Quarzglas war eine an ultravioletter Strahlung reiche Lichtquelle gegeben. FISCHER und BRAEHMER belichteten den Sauerstoff in einem Quarzgefäß, das im Innern einer Quecksilberlampe hing, deren Lichtbogen zwischen einer Quecksilberkathode und einer das Ozonrohr umgebenden ringförmigen Eisenanode brannte. Trotz der äußeren Wasserkühlung gelang es nicht, die Temperatur im Innern des Quarzgefäßes unter 270° herabzudrücken. Diese Temperatur ist zwar bei weitem zu niedrig, als daß im thermischen Gleichgewicht eine merkbare Spur von Ozon vorhanden sein könnte, sie ist aber andererseits — bei der Reaktionsfähigkeit des Ozons — bereits so hoch, daß Gleichgewichtseinstellung momentan erfolgt, daß also durch die ultraviolette Strahlung entstehendes Ozon sofort zerstört wird. Führt man aber in das Innengefäß ein von Wasser durchströmtes Kuhlrohr ein und treibt den Sauerstoff durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen dem Kuhlrohr und der inneren Quarzwand entlang, so ist eine mit abnehmender Temperatur des Kühlwassers (bis zu 0,25%) ansteigende Ozonisierung zu erreichen. Die Temperatur ist dabei natürlich ganz undefiniert (auf die Länge von 1 mm findet ein Temperaturabfall von mehreren hundert Grad von der heißen Quarzwand zur Wand des Kühlers statt). Deshalb läßt sich auch der Einfluß der Lichtintensität, die durch Steigerung der Lampenstromstärke erhöht wird, nur in engen Grenzen untersuchen, weil mit zunehmender Stromstärke die Erhitzung der Quarzwand und damit die Zerfallsgeschwindigkeit des Ozons ansteigt.

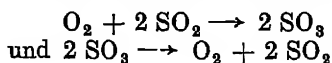
¹ Ann. d. Phys. (4) 20, 1033 (1906)

² ZS f. phys. Chem. 70, 110 (1910)

23. Das Schwefeltrioxydgleichgewicht. Bei der Belichtung von SO_3 fanden A. COEHN und H. BECKER¹ eine Zersetzung in SO_2 und O_2 , die bis zu einem stationären Endzustand verlief. Derselbe Endzustand wurde durch Belichten eines Gemisches von 2SO_2 und O_2 erreicht. Der stationäre Zustand ist also von beiden Seiten erreichbar. Versuche mit wechselnden Konzentrationsverhältnissen der Reaktionsteilnehmer ergaben, daß das Massenwirkungsgesetz

$$K = \frac{[\text{O}_2] \cdot [\text{SO}_2]^2}{[\text{SO}_3]^2}$$

anwendbar ist. Wie stark der stationäre Zustand im belichteten System unter den bei den Versuchen herrschenden Bedingungen von dem thermischen Gleichgewicht verschieden ist, ersieht man daraus, daß bei 45° Schwefeltrioxyd praktisch unzersetzt ist, während bei derselben Temperatur im Licht im stationären Zustand mehr als 35% zerfallen waren. Vergrößerung der Lichtintensität bewirkt eine verstärkte Zersetzung des Trioxyds. Bei konstanter Lichtintensität ändert sich der stationäre Zustand nicht, wenn die Temperatur zwischen 50° und 800° variiert wird. Die Temperaturkoeffizienten der beiden Lichtreaktionen



sind also gleich.

Die von COEHN und BECKER benutzte Apparatur gibt Abb. 58 wieder. Der Vorteil gegenüber der Lampe von FISCHER und BRAEHMER besteht darin, daß sie im Reaktionsraum eine weitgehende Unabhängigkeit von der Temperatur

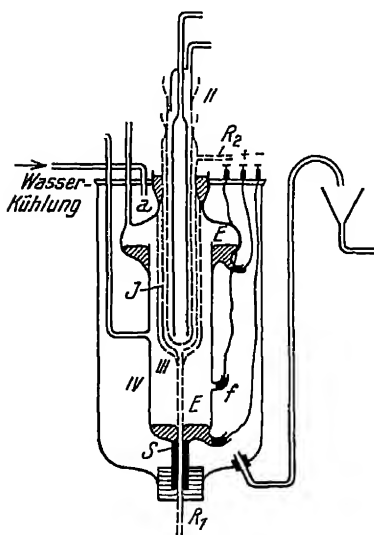


Abb. 58. Quarzquecksilberlampe nach A. COEHN und H. BECKER. *EE* Quecksilberelektroden, *f* Hilfselektroden zur Zündung der Lampe

des Lampenraumes ermöglicht. Die Quarzteile sind in Abb. 58 durch durchbrochene Linien angedeutet. Das doppelwandige Vakuumquarzgefäß II, III ist unten bei *S* mit Hilfe einer Siegelackkittung, oben bei *a* durch einen Quecksilberschliff in das Glasgefäß IV eingesetzt. Unten bei *E* und oben in der kugelförmigen Erweiterung befindet sich Quecksilber, das untere bildet die Kathode, das obere die Anode. Die Zündung geschieht mit Hilfe eines Induktoriums, das an den seitlich eingeschmolzenen Platindraht *f* und die Kathode gelegt wird. Die Lampe brennt mit einer Spannung von etwa 25 Volt und ist für Stromstärken von 4 bis 10 Ampère benutzbar. Für die Belichtung stromender Gase wird in das Quarzgefäß II, III das unten geschlossene Quarzrohr *J* gebracht, in welches für die Zu- und Abfuhr der Gase eine Anordnung aus Glas nach Art einer Gaswaschflasche eingesetzt werden kann. Beliebige Temperaturen unter 100°C im Innern können dadurch hergestellt werden, daß man Wasser (das für die in Betracht kommenden Wellenlängen voll-

kommen durchlässig ist) von der gewünschten Temperatur unten bei R_1 eintreten und oben bei R_2 austreten läßt. Ohne Kühlung nimmt der Innenraum durch die Lampenwärme eine Temperatur von etwa 150° an.

¹ ZS f. Elektrochem. 13, 545 (1907), Zeitschr. f. phys. Chem. 70, 80 (1909).

24. Halogenwasserstoffe. Nachdem es beim Schwefeltrioxyd gelungen war, einen photochemischen stationären Zustand zu erreichen, wurde ein solcher von A. COHN und A. WASSILJEWA auch beim Chlorknallgas aufgefunden und später von A. COHN und STUCKARDT¹ näher untersucht. Chlorknallgas wurde durch ein im zentralen Teil der Quarzlampe befindliches Quarzrohr mit kapillaren Ansätzen geleitet. Die für die Ableitung des Gases dienende Kapillare war geschwärzt, um die am Tageslicht mögliche Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte zu verhindern. Die die Zersetzung bewirkenden Wellenlangen sind die kürzesten vom geschmolzenen Quarz noch eben durchgelassenen. Außer der Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasserstoff untersuchten COHN und STUCKARDT auch die Bildung und Zersetzung von Jodwasserstoff und Bromwasserstoff. Auch bei diesen beiden Systemen wurden von beiden Seiten her erreichbare stationäre Zustände aufgefunden. Besonders hingewiesen sei auf das Ergebnis, daß es möglich ist, aus dem Verlaufe der Absorptionskurven der Halogene und der Halogenwasserstoffe mit zunehmender Dicke Schlüsse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in den verschiedenen Wellengebieten zu ziehen. Zwar kann ein Stoff nur dann in Reaktion treten, wenn er Licht absorbiert, aber dieser Satz ist, wie schon erwähnt, nicht umkehrbar, d. h. das Gesetz von GROTHUS gibt eine für den photochemischen Umsatz zwar notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung. Nun wies LUTHER² darauf hin, daß Stoffe mit steiler Absorptionskurve in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind als Stoffe mit langsam abfallender und breiter Absorptionskurve; der flache Abfall deutet nach seiner Ansicht auf „thermische“ Absorption. Die Versuchsergebnisse von COHN und STUCKARDT stehen mit diesen Überlegungen in Einklang. Die Bestimmung der Absorption der Halogene und Halogenwasserstoffe ergab z. B., daß Jodwasserstoff in Quarzglas in einer Schicht von 0,4 cm von 220 bis 254 $\mu\mu$ absorbiert, Jod dagegen von 220 bis 224 $\mu\mu$. Setzt man die Breite der hier absorbierten Spektralgebiete proportional den absorbierten Lichtintensitäten, so kann man aus dem Verhältnis dieser Zahlen auf eine weitgehende Zersetzung schließen. In der Tat ergab sich bei Belichtung mit der Quecksilberlampe ein Gleichgewichtszustand bei 92,29 % Zersetzung (s. Tabelle 15).

Da das Jod eine mit zunehmender Schichtdicke nach längeren Wellenlangen viel flacher abfallende Absorptionskurve zeigt als der Jodwasserstoff, ist anzunehmen, daß Jod etwa von 254 $\mu\mu$ aufwärts nur thermisch absorbiert, während die Absorptionskurve des Jodwasserstoffes in diesem Gebiete viel steiler abfällt. In Übereinstimmung hiermit ergaben die Versuche, daß das Gleichgewicht des Jodwasserstoffes in Glas und Uviolglasrohren, die kurzwelliges Licht $\lambda < 254 \mu\mu$ nicht mehr durchlassen, bei vollständiger Zersetzung liegt. Aus demselben Grunde muß die Belichtung von äquivalenten Wasserstoff-Jodmengen in Quarzrohren unter steigendem Druck nicht etwa, wie die Betrachtung der Absorptionsgrößen allein erwarten ließe, eine größere Ausbeute an Jodwasserstoff ergeben, sondern unter Berücksichtigung des Absorptionsverlaufes das Entgegengesetzte. So erfolgt für HBr bei Bestrahlung im Quarzgefäß ($\lambda > 220 \mu\mu$) quantitative Bildung, bei Bestrahlung unter Jenaer Glas ($\lambda > 300 \mu\mu$) quantitative Zersetzung; bei Bestrahlung durch Uviolglas ($\lambda > 254 \mu\mu$) sind im stationären Zustand HBr, H_2 und Br_2 vorhanden. Auch HCl zeigt ein den Überlegungen entsprechendes Verhalten:

¹ ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

² R. LUTHER, Photochemie in „Kultur der Gegenwart“ (Leipzig 1913), S. 327.
ZS. f. Elektrochem. 14, 452 (1908).

Tabelle 15. Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe im Licht der Quecksilberlampe

	In Quarzglas $\lambda > 220 \mu\mu$		In Uviolglas $\lambda > 254 \mu\mu$		In Jenaer Glas $\lambda > 800 \mu\mu$	
	Bildung %	Zersetzung %	Bildung %	Zersetzung %	Bildung %	Zersetzung %
HJ.....	7,60	92,30	0	100	0	100
HBr..	0	100,00	80	20	100	0
HCl..	99,58	0,42	100	0	100	0

25. Anthracen-Dianthracen-Gleichgewicht. Belichtet man Lösungen von Anthracen, so tritt Polymerisation ein, es entsteht Dianthracen. Lichtempfindlich ist nur die Polymerisation, der Zerfall des Dianthracens tritt im Dunkeln ein. Bei gegebener Temperatur hängt daher der erreichte Endzustand nur von der Lichtintensität ab. Nach LUTHER und WIEGERT¹ ist die Depolymerisation bei allen Temperaturen monomolekular und hat einen sehr hohen Temperaturkoeffizienten (etwa 2,8 pro 10°). Bei vollständiger Lichtabsorption ist die lichtempfindliche Polymerisation von der nullten Ordnung, für nicht vollständige Absorption von der Ordnung Null bis Eins. Der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion ist etwa 1,1 pro 10°. Verschiedene Lösungsmittel wie Phenetol, Anisol und Xylol beeinflussen sowohl die Geschwindigkeit als auch das Gleichgewicht. Bei konstanter Temperatur ist die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens der absorbierten Lichtenergie, die Zerfallsgeschwindigkeit der Menge gebildeten Dianthracens proportional, so daß der stationäre Zustand durch die Gleichung

$$k_{\text{licht}} \cdot J_{\text{abs}} = k_{\text{dunkel}} \cdot [\text{Dianthracen}]$$

$$\text{oder } [\text{Dianthracen}] = J_{\text{abs}} \cdot \frac{k_{\text{licht}}}{k_{\text{dunkel}}}$$

wiedergegeben wird. Da die Temperaturkoeffizienten der Licht- und der Dunkelreaktion die Werte 1,1 bzw. 2,8 haben, nimmt die im stationären Zustand vorhandene Dianthracenkonzentration pro 10° im Verhältnis 1,1 : 2,8 ab.

VI. Zusammenstellung der wichtigsten Lichtreaktionen

In der folgenden Übersicht sind nur die wichtigsten anorganischen und organischen Lichtreaktionen zusammengestellt. Auf Vollständigkeit ist von vornherein verzichtet worden, und zwar sowohl in bezug auf die Zahl der photochemischen Vorgänge selbst, als auch auf die Zahl der Literaturangaben der hier angeführten Reaktionen. Jedoch sind nach Möglichkeit stets die neuesten Literaturstellen mitgeteilt, sowie solche Arbeiten, die sich durch reichliche Angabe alterer Untersuchungen auszeichnen, so daß auch ältere Literatur leicht gefunden werden kann. Die Einteilung in anorganische und organische Lichtreaktionen bedarf keiner Begründung. Unvollkommener ist die Unterteilung des anorganischen Teiles nach einzelnen Elementen. Dabei ließ sich eine gewisse Willkür nicht vermeiden. So sind z. B. die Acide sämtlich beim Stickstoff, aber nicht bei den einzelnen Metallen aufgeführt, Wasser und Wasserstoff-superoxyd beim Sauerstoff, die Alkalihalogenide bei den Alkalien usw. Die Einteilung der organischen Reaktionen ist wie üblich (J. PLOTNIKOW, Lehrb. d.

¹ ZS. f. phys. Chem. 51, 297 (1905), 53, 385 (1905), 62, 454 (1908) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 42, 859 (1909).

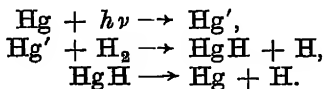
allg. Photochemie; J. HOUBEN, Abschnitt „Belichten“ in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie) nach rein chemischen Gesichtspunkten vorgenommen worden, wie es auch dem Charakter der meist auf präparative Ziele gerichteten Arbeiten entspricht.

Bei der Zusammenstellung der anorganischen Reaktionen bot die umfangreiche Übersicht in J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, und J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. allg. Photochemie, die Grundlage, vor allem in den älteren Literaturangaben, die, soweit nicht besonders angegeben, noch einmal nachgeprüft sind. Bei der Abfassung des organischen Teiles wurde die sehr eingehende Zusammenstellung von J. HOUBEN (Abschnitt „Belichten“ in HOUBEN-WEYL, Die Methoden der organischen Chemie) und die reichhaltige Übersicht von FRANZ BACHÉR: „Chem. Reaktionen org. Körper im ultrav. Licht und im Licht der Sonne“ (Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 2) benutzt.

A. Anorganische Lichtreaktionen

26. Wasserstoff. Wasserstoff wird nach BENNETT und J. G. THOMPSON¹ im ultravioletten Licht „aktiviert“ und reduziert ZnO.

Atomarer Wasserstoff wird gebildet, wenn Wasserstoff mit Quecksilberdampfzusatz mit der Linie 253,7 $\mu\mu$ des Hg-Bogens belichtet wird^{2,3,4,5,6,7,8}. Die Hg-Atome absorbieren die Strahlung und geben die Anregungsenergie bei Zusammenstößen mit H_2 -Molekülen ab, wobei das Wasserstoffmolekül in die Atome dissoziiert. Nach COMPTON, TURNER und PROCTER⁴ verläuft die Reaktion in den Stufen



Der auf diese Weise photochemisch gebildete atomare Wasserstoff ermöglicht eine Anzahl chemischer Reaktionen. Kohlenoxyd⁷ gibt in komplizierter Reaktion $HCHO$, feste Kondensationsprodukte des Formaldehyds und Methan. CO_2 reagiert nicht.⁷ N_2O und C_2H_4 werden reduziert.⁷ Stickstoff reagiert nicht.⁷ Kupferoxyd^{2,3} wird zu Cu, Wolframtrioxyd zu WO_2 reduziert.^{3,5} Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff^{9,10} reagieren unter H_2O_2 - und H_2O -Bildung. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so größer, je höher — bei konstantem Sauerstoffdruck — der Wasserstoffdruck ist.¹⁰ Erhöhung des Sauerstoffdruckes und zugesetztes Ar hemmen die Reaktion wegen der bei Zusammenstößen mit O_2 bzw. Ar chemisch nutzlos verbrauchten Anregungsenergie des Hg.¹⁰ Das Optimum der Reaktionsgeschwindigkeit liegt bei 45°C bei $O_2 = 0,01$ mm, $H_2 = 0,6$ bis 0,7 mm.¹⁰ Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei Mischungsverhältnissen $O_2 : H_2 = 1 : 2$ bis zum Ende der Reaktion konstant.¹¹ Primär

¹ BENNETT und J. G. THOMPSON, ZS. f. Elektrochem. 22, 233 (1915).

² G. CARIO und J. FRANCK, ZS. f. Phys. 11, 161 (1922).

³ DUFFENDACK und K. T. COMPTON, Phys. Rev. (2) 23, 583 (1924).

⁴ K. T. COMPTON, TURNER und PROCTER, Phil. Mag. (6), 48, 360 (1924).

⁵ K. T. COMPTON, TURNER und MC CURDY, Phys. Rev. 24, 597 (1924).

⁶ SENFTLEBEN, ZS. f. Phys. 32, 922 (1925), 33, 871 (1925).

⁷ H. S. TAYLOR und MARSHALL, Journ. phys. Chem. 29, 1140 (1925).

⁸ E. MEYER, ZS. f. Phys. 37, 639 (1926).

⁹ DICKINSON, Proc. nat. Acad. Washington, 10, 409 (1924).

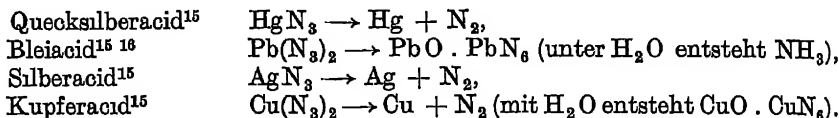
¹⁰ MITCHELL, Proc. nat. Acad. Washington, 11, 458 (1925).

¹¹ A. L. MARSHALL, Journ. phys. Chem. 30, 34 (1926).

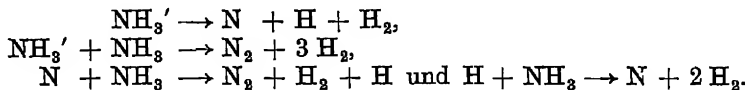
bildet sich H_2O_2 , das erst in sekundärer Reaktion H_2O gibt.^{12 13} Ohne Hg-Zusatz bildet sich im kurzwelligen Ultraviolett nur O_3 , aber kein H_2O ¹³

27. Stickstoff. Stickstoffwasserstoffsäure N_3H wird durch das Licht zersetzt.¹⁴

Photochemisch gespalten werden auch die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure:



Ammoniak wird im ultravioletten Licht in die Komponenten gespalten.^{17 18} Die Bildung des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff tritt im Quarz-ultraviolett nicht ein,¹⁹ wird aber durch beigemischten Hg-Dampf, der als optischer Sensibilisator wirkt, ermöglicht.²⁰ Die Prüfung des Äquivalentgesetzes bei der Ammoniakphotolyse ergab eine Ausbeute von 1 Molekül NH_3 pro 4 absorbierte Quanten.²¹ Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist bei Belichtung mit den Zinklinien 202,5 und 214,0 $\mu\mu$ zwischen 900 mm und 5 mm Druck vom Druck unabhängig.²² Bei 500° ist sie neunmal so groß wie bei 20°, zur Zersetzung eines Moleküls werden bei 20°C etwa 2,5, bei 500° ungefähr 0,3 Quanten benötigt.²³ An die Aufnahme eines Lichtquants schließen sich also Dunkelreaktionen an, die W. KUHN so formuliert:



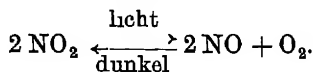
Bei Gegenwart von Sauerstoff wird NH_3 zu $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ und NH_4NO_3 oxydiert.^{24 25}

Stickoxyd NO wird im kurzwelligen U.-V. in $\text{N}_2\text{O} + \text{O}$ zersetzt.²³

Stickoxydul N_2O wird im kurzwelligen U.-V. in $\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$ zersetzt.²⁶

Bei Gegenwart von H_2 und Hg als Sensibilisator entsteht bei Belichtung mit $\lambda = 254 \mu\mu$ Wasser.²⁷

Stickstoffdioxid NO_2 wird in $\text{NO} + \text{O}_2$ gespalten. Bei Bestrahlung mit der Quarzlampe erhält man ein Gleichgewicht²⁸



¹² K. F. BONHOEFFER und LOEB, ZS. f. phys. Chem. 119, 474 (1926).

¹³ H. S. TAYLOR, A. L. MARSHALL und J. R. BATES, Nature 117, 267 (1926).

¹⁴ GLEU, ZS. f. Phys. 38, 176 (1926).

¹⁵ WOELER und KRUPKO, Chem. Ber. 46, 2045 (1913).

¹⁶ CURTIUS, Chem. Ber. 24, 334 (1891).

¹⁷ E. REGENER, Berl. Akad. Ber. 1904, 1228.

¹⁸ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913), 150, 1327, 1517, 1690 (1910).

¹⁹ A. COEHN und G. PRIGENT, ZS. f. Elektrochem. 20, 275 (1914).

²⁰ W. A. NOYES, Journ. Am. Chem. Soc. 47, 1003 (1925).

²¹ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1911, 746.

²² W. KUHN, C. r. 177, 956 (1923).

²³ W. KUHN, C. r. 178, 708 (1924).

²⁴ W. BIEBER, Ann. d. Phys. 39, 1334 (1911).

²⁵ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 152, 522 (1911).

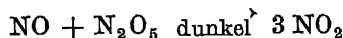
²⁶ E. WARBURG und E. REGENER, Berl. Ak. Ber. 1904, 1228.

²⁷ TAYLOR, ZS. f. phys. Chem. 120, 183 (1926).

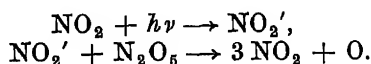
²⁸ R. G. W. NORRISH, Journ. Chem. Soc. London, 1927, 761, Nature 119, 123 (1927).

Die Zersetzung ist bimolekular, Zusätze von O_2 und NO hemmen die Reaktion, bei Wasserstoffzusatz wird kein Wasser gebildet.²⁸

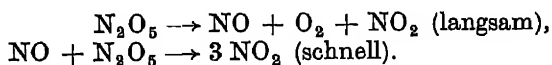
Stickstoffpentoxyd N_2O_5 wird in reinem Zustand durch Strahlen der Wellenlängen 1400 bis $400 \mu\mu$ nicht zersetzt.²⁹ Die bei Zusatz von NO_2 eintretende Zersetzung bei $\lambda = 460 \mu\mu$ ist nach R. G. W. NORRISH²⁸ als Dunkelreaktion aufzufassen, indem das NO_2 photochemisch in $NO + O_2$ zersetzt wird und das NO im Sinne der Gleichung



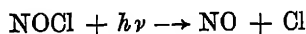
wirkt. Nach FAZEL und KARRER^{29 30} wirkt das NO_2 als optischer Sensibilisator:



Die durch NO_2 sensibilisierte Zersetzung des N_2O_5 wird durch O_2 -, N_2 - oder H_2 -Zusätze nicht beeinflusst. Brom wirkt auf den Zerfall nicht katalytisch. Nach BUSSE und F. DANIELS³¹ verläuft die Reaktion nach dem Schema



Nitrosylchlorid $NOCl$ wird im Bereich der Wellenlängen 520 bis $440 \mu\mu$ zersetzt.³² Bei $470 \mu\mu$ werden etwa zwei Quanten zur Zersetzung eines $NOCl$ verbraucht. Wahrscheinlich ist der Zerfall



monomolekular, daneben treten aber Reaktionen auf, die zur Rückbildung von $NOCl$ führen.

Salpetrige Saure HNO_2 wird im Licht zersetzt, NO -Zusätze hemmen die Reaktion.³³ Wasserige Ammoniumnitritlösung wird nach BERTHELOT und GAUDECHON³⁴ zersetzt unter N_2 -Entwicklung, M. HOLMES³⁵ konnte diese Angabe nicht bestätigen.

Salpetersaure HNO_3 im Dampfzustand wird in NO_2 , H_2O und O_2 zersetzt,³⁶ Kaliumnitrat in wässriger Lösung zu Nitrit reduziert,^{37 38} dabei wird O_2 abgespalten.

Ammoniumrhodanid NH_4CNS in konzentrierter wässriger Lösung wird im Quarzlicht schnell rot, die Färbung verschwindet im Dunkeln wieder und entsteht von neuem bei weiterer Belichtung.^{39 40}

²⁸ C. S. FAZEL und S. KARRER, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 2837 (1926).

²⁹ DANIELS und JOHNSTON, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 72 (1921).

³¹ W. F. BUSSE und F. DANIELS, Journ. Am. Chem. Soc. 49, 1257 (1927).

³² E. W. BOWEN und J. F. SHARP, Journ. Chem. Soc. London 127, 1026 (1925).

³³ MUCKERJI und DHAR, ZS. f. Elektrochem. 31, 255 (1925).

³⁴ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 152, 522 (1911).

³⁵ M. HOLMES, Journ. Chem. Soc. London, 1926, 1898.

³⁶ VALEY und MANLEY, Phil. Trans. 191, 365 (1898) REYNOLDS und TAYLOR, Journ. Chem. Soc. London 161, 131 (1912).

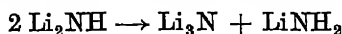
³⁷ M. THIELE, ZS. f. angew. Chem. 22, 2472 (1909).

³⁸ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 1228.

³⁹ R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1899, 49.

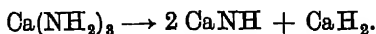
⁴⁰ M. HOLMES, Journ. Chem. Soc. London 129, 1690 (1926).

Lithiumimid Li_2NH wird im Sonnenlicht nach dem Schema



in Nitrid und Amid zersetzt.⁴¹

Tricalciumamid $\text{Ca}_3(\text{NH}_2)_3$ wird unter Bildung von Imid und Hydrid schwarz.⁴¹



28. Phosphor. Gelber Phosphor wandelt sich im blauen, violetten und ultravioletten Licht in roten Phosphor um.^{42 44} Die Umwandlung tritt auch in Lösungen von CS_2 ein.⁴³

Phosphorwasserstoff PH_3 wird im ultravioletten Licht in roten Phosphor und Wasserstoff zersetzt.⁴⁵ Nach anderen Angaben bildet sich nicht roter, sondern gelber Phosphor.⁴⁶

29. Arsen. Die gelbe Form des Arsen wird durch violette und ultraviolette Strahlen in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile graue Form übergeführt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur ab, ist aber bei -190° noch beträchtlich.^{47 48 49 50} Aus der Lösung von As in CS_2 scheidet sich am Tageslicht eine rotbraune Form ab. Bei Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff wird metallisches As oxydiert, im trockenen Zustand bleibt die Oxydation aus.⁵¹

Arsenwasserstoff AsH_3 wird im Quarzlampe Licht in Arsen und Wasserstoff zersetzt.^{52 53}

Realgar As_2S_3 erleidet bei Belichtung nach LE SAGE⁵⁴ eine Umwandlung, nach WEIGEL⁵⁵ zerfällt es an der Luft in As_2O_3 , As_2S_3 und As_4S_3 .

30. Antimon. Die gelbe Form des Antimon geht bei Belichtung in die schwarze Form über.^{56 57} Die Oxydation von Antimon wird durch Licht beschleunigt.⁵⁸

Antimonwasserstoff SbH_3 mit Schwefeldampf zusammen belichtet, gibt Antimonsulfid Sb_2S_3 und H_2S .⁵⁹ Auch reiner Antimonwasserstoff zerfällt bei

⁴¹ DAFERT und MICKLAUZ, Monatshefte f. Chemie 33, 63 (1912)

⁴² GIRAN, ZS. f. phys. Chem. 50, 489 (1924); C. r 136, 677 (1903).

⁴³ LALLEMAND, Fortschr. d. Phys. 1870, 400.

⁴⁴ A. STOCK, SCHRADER und STAMM, Chem. Ber. 45, 1614 (1912).

⁴⁵ A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

⁴⁶ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r 156, 1243 (1913)

⁴⁷ H. ERDMANN und M. v. UNRUH, ZS. f. anorg. Chem. 34, 437 (1902).

⁴⁸ GIRAN, ZS. f. phys. Chem. 50, 489 (1904)

⁴⁹ STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 37, 4572 (1904).

⁵⁰ STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 38, 966 (1905)

⁵¹ PANZER, Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1902, Chem. Centralbl. 1903, II, 821.

⁵² D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913).

⁵³ A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

⁵⁴ LE SAGE, Allg. Journ. f. Chem. 10, 115 (1803).

⁵⁵ WEIGEL, Tschermarks petrogr. Mitt. 38, 288 (1925).

⁵⁶ STOCK und GUTTMANN, Chem. Ber. 37, 898 (1904).

⁵⁷ STOCK und SIEBERT, Chem. Ber. 38, 3837 (1905).

⁵⁸ SCHÖNBEIN, Fortschr. d. Phys. 1850, 522.

⁵⁹ SPILLER, Fortschr. d. Phys. 1876, 621.

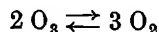
Belichtung. Der Zersetzung wirkt die thermische Wiedervereinigung entgegen, so daß man bei Belichtung einen stationären Zustand erhält.⁶⁰

31. Wismut. Wismuttrioxyd⁶¹ Bi_2O_3 und auf Papier aufgetragenes basisches Wismutnitrat⁶² $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ werden im Licht dunkel gefärbt.

Wismuttrichlorid BiCl_3 , das auf Papier aufgestrichen ist, wird braun gefärbt. Die Reaktion wird durch Zusätze von Leim, Zucker, Oxalsäure und anderen organischen Substanzen beschleunigt.⁶³

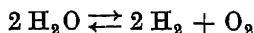
Wismutoxychlorid BiOCl wird ebenfalls im Licht dunkel.⁶⁴

32. Sauerstoff. Ozon O_3 wird bei Bestrahlung von Sauerstoff mit kurzwelligem ultraviolettem Licht ($\lambda < 200 \mu\mu$) gebildet.^{65 66 67} Langere Wellenlängen ($\lambda = 214$ bis $260 \mu\mu$) bewirken den Zerfall von Ozon, so daß im unzerlegten Licht einer Quarzlampe bei Belichtung von Sauerstoff ein stationärer Zustand



eintritt, der auch von der Ozonseite her erreicht werden kann.^{68 69} Die Zersetzung des Ozons im ultravioletten Licht erfolgt mit einer Ausbeute von 2 Molekülen pro absorbiertes Quant. Im roten Spektralgebiet zerfällt Ozon ebenfalls (Schwerpunkt der Absorption bei $620 \mu\mu$),⁷⁰ die Zersetzung wird durch Zusätze von He, Ar und O_2 gehemmt.⁷⁰ Für die übrigen Wellenlängen kann der Ozonzerfall durch Beimischen von Cl_2 sensibilisiert werden.^{71 72 73} (Über den Mechanismus der Reaktion vgl. S. 85 f.)⁷⁴

Wasser H_2O , flüssig, wird bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht teilweise in H_2 und H_2O_2 zersetzt.⁷⁵ Wasserdampf wird im Licht der Quarzlampe in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten.^{76 77 78 79} Da Wasserstoff und Sauerstoff andererseits sich im ultravioletten Licht zu Wasser vereinigen, erhält man im Quarzlampenlicht einen stationären Zustand:⁸⁰



Die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff kann durch Zusatz von Chlor

⁶⁰ A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektr. 16, 264 (1910).

⁶¹ SENEBIER, Chem. Lichtwirkungen, Dtsch. Ausg. 1785, zitiert nach PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photoch.

⁶² SCHNEIDER, Journ. f. prakt. Chemie 23, 76 (1881); 44, 23 (1891)

⁶³ LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1894, 49.

⁶⁴ W. HERZ, ZS. f. anorg. Chem. 36, 346 (1903).

⁶⁵ W. NERNST, l. Jahresvers. d. dtsch. Elektrochem. Ges. 1898, 38.

⁶⁶ P. LENARD, Wied. Ann. 51, 232 (1900), Ann. d. Phys. 1, 403 (1900).

⁶⁷ E. GOLDSTEIN, Chem. Ber. 36, 3042 (1903).

⁶⁸ E. WARBURG, Ber. d. Ak. Berlin 1903, 1015; 1904, 1229; 1912, 216; 1913, 644; Jahrb. d. Radioakt. 6, 181, 1909, Ann. d. Phys. 9, 1302 (1902), 13, 464 (1904).

⁶⁹ E. REGENER, Ann. d. Phys. (4) 20, 1033 (1906).

⁷⁰ G. KISTIAKOWSKI, ZS. f. phys. Chem. 117, 337 (1926).

⁷¹ F. WEIGERT, ZS. f. Elektrochem. 14, 591 (1908).

⁷² G. KISTIAKOWSKI, vgl. Ann. 70.

⁷³ A. J. ALLMAND, ZS. f. phys. Chem. 120, 245 (1926).

⁷⁴ R. O. GRIFFITH und A. Mc KEOWN, ZS. f. phys. Chem. 120, 236 (1926).

⁷⁵ M. KERNBAUM, C. r. 148, 705 (1909).

⁷⁶ F. FISCHER und BRAEMER, Phys. ZS. 6, 576 (1905), Ber. 79, 958 (1906).

⁷⁷ H. THIELE, Ber. 40, 4914 (1907), ZS. f. angew. Chem. 22, 2472 (1909).

⁷⁸ A. TAN, C. r. 162, 1483 (1911); 151, 1040 (1911).

⁷⁹ A. COEHN, Chem. Ber. 43, 880 (1910).

⁸⁰ A. COEHN und H. GROTE, NERNST-Festschrift, S. 136 (Halle 1912).

für das sichtbare Spektralgebiet sensibilisiert werden.^{81 82} Die photochemische Ausbeute bei der mit Chlor sensibilisierten Reaktion beträgt 2 Moleküle pro absorbiertes Quant.⁸² Trockenes Gemisch aus H_2 und O_2 reagiert im ultravioletten Licht langsamer als feuchtes.⁸³

Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 wird im Licht zersetzt. Die Geschwindigkeit des Zerfalls in Wasser und Sauerstoff ist von geringen Verunreinigungen stark abhängig.^{84 85 86 87} Die photochemische Ausbeute ist infolge sekundärer Reaktionen größer, als das Äquivalentgesetz verlangt.^{88 89}

33. Schwefel. Rhombischer Schwefel geht bei Belichtung in die in CS_2 unlosliche Form über.^{90 91 92 93} Aus Lösungen von Schwefel in CS_2 , CCl_4 , C_6H_6 und anderen organischen Lösungsmitteln fällt die unlösliche Form bei Belichtung aus.^{94 95} Plastischer Schwefel geht unter dem Einfluß des Lichtes in die kristallinen Modifikationen über.⁹⁶ Wirksam ist besonders blaues und violettes Licht. Im Dunkeln bildet sich die bei der Belichtung verschwindende lösliche Form zurück.⁹⁵ Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren des Schwefeldampfes wurden von STEUBING,⁹⁷ ROSEN⁹⁸ und DIESTELMEIER⁹⁹ untersucht.

Schwefelwasserstoff H_2S , gasförmig, wird im Licht der Quarzlampe zersetzt.^{100 101} Ultraviolettes Licht bewirkt die Bildung des Schwefelwasserstoffs aus den Komponenten.¹⁰² In verdünnter wässriger Lösung wird H_2S (auch Na_2S) zu S oxidiert, rotes Licht ist wirksamer als violettes.¹⁰³

Schwefelkohlenstoff CS_2 wird im Ultraviolett unter Schwefel- und CS -Abscheidung zersetzt.¹⁰⁴ Wirksam sind die Wellenlängen $\lambda < 360 \mu\mu$. Das Maximum der Empfindlichkeit (und der Absorption) liegt bei $313 \mu\mu$.¹⁰⁵ Bei

- ⁸¹ F. WEIGERT, Ann. d. Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).
⁸² E. CREMER, ZS f. phys. Chem. 128, 285 (1927).
⁸³ H. B. BAKER und M. CARLTON, Journ. Am. Chem. Soc. 127, 1990 (1925); vgl. dagegen A. COEHN und H. TRAMM, Chem. Ber 56, 455.
⁸⁴ D'ARCY, Phil. Mag 3, 42 (1902).
⁸⁵ ALLEIN, Journ. Pharm. Chim. 24, 162 (1906).
⁸⁶ BREDIG und MÜLLER v. BERNECK, ZS f. phys. Chem. 31, 123 (1899).
⁸⁷ F. O. RICE und M. L. KELPATRICK, Journ. phys. Chem. 31, 1507 (1927).
⁸⁸ HENRI und WURMSER, C. r. 156, 1891 (1913), 157, 126. 284 (1913).
⁸⁹ G. KORNFELD, ZS. f. wiss. Phot. 21, 66 (1921).
⁹⁰ BERTHELOT, C. r. 70, 941 (1870).
⁹¹ SMITH, HOLMES und HALL, ZS. f. phys. Chem. 52, 602 (1901).
⁹² WIGAND, ZS. f. phys. Chem. 63, 273 (1908), 65, 442 (1909); 77, 423 (1911); 78, 208 (1911).
⁹³ A. KRUYT, ZS. f. phys. Chem. 64, 513 (1908); 67, 337 (1919).
⁹⁴ LALLEMAND, C. r. 70, 182 (1870).
⁹⁵ J. RANKIN, Journ. d. phys.-chem. Ges. 11, 1 (1907).
⁹⁶ J. POUGET, Journ. Pharm. et Chim. (7), 2, 540 (1910), Chem. Zentralbl. 1911, I, 458.
⁹⁷ W. STEUBING, Phys. ZS 14, 887 (1913).
⁹⁸ B. ROSEN, Naturw. 14, 978 (1926); ZS f. Phys. 43, 69 (1927).
⁹⁹ F. DIESTELMEIER, Phys. Zetschr 14, 1000 (1913). ZS f. wiss. Phot. 15, 18, 33 (1915).
¹⁰⁰ D. BERTHELOT und A. GAUDECHON, C. r. 150, 1517 (1910).
¹⁰¹ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).
¹⁰² R. G. W. NORRISH und E. K. RIDEAL, Journ. Chem. Soc. London 125, 2070 (1925).
¹⁰³ CHASTAING, Annal. chim. phys. 11, 145 (1877).
¹⁰⁴ SIDOT, C. r. 74, 179 (1872).
¹⁰⁵ G. BRUHAT und M. PAUTHENIER, C. r. 178, 1536 (1924).

Anwesenheit von H_2O entstehen neben Schwefel Ameisensäure und H_2S .¹⁰⁶ Bei Luftzutritt bewirkt das Licht eine Oxydation zu CO_2 , CO , S und COS .^{107 108}

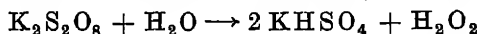
Schwefeldioxyd SO_2 wird im Sonnenlicht und im Licht der Quarzlampe in S und SO_3 zersetzt.¹⁰⁹ Bei starker Trocknung bleibt die Reaktion aus.¹¹⁰ Wirksam ist hauptsächlich Licht der Wellenlangen $\lambda < 313 \mu\mu$.¹¹¹ Durch Sauerstoff wird SO_2 zu Schwefeltrioxyd SO_3 oxydiert.¹¹² Das im Quarzlampenlicht sich einstellende Gleichgewicht¹¹³ ist S. 94 besprochen, die Wellenlangen $\lambda > 250 \mu\mu$ bewirken die Bildung, die kürzeren die Zersetzung des SO_3 .¹¹²

Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wird im kurzwelligen Ultraviolett in SO_2 und Cl_2 gespalten, im blauen und violetten Licht vereinigen sich SO_2 und Cl_2 zu SO_2Cl_2 .¹¹⁶

Schweflige Saure H_2SO_3 wird im Licht zu H_2SO_4 ,^{114 115} Na_2SO_3 zu Na_2SO_4 oxydiert.¹¹⁷ Die Oxydation wird durch O_3 beschleunigt, durch CO_2 gehemmt,¹¹⁸ besonders wirksam ist kurzwelliges Ultraviolett.¹¹⁹

Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ wird im Licht unter Schwefelabscheidung zersetzt, dabei entsteht Na_2SO_3 .¹²⁰

Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ zersetzt sich sowohl im festen Zustand als auch in wässriger Lösung im ultravioletten Licht im Sinne der Gleichung¹²¹



Zusatze von H_2SO_4 , K_2SO_4 und KOH hemmen die Reaktion.¹²²

34. Selen. Amorphes Selen wird im Licht kristallin.¹²³ Aus der kolloiden Lösung des roten Selen in CS_2 , C_6H_6 , $CHCl_3$, Alkohol, Phenol, Anthracen usw. scheidet sich im Licht die schwarze Form ab.¹²⁴

Selenwasserstoff H_2Se zerfällt im Licht in H_2 und Se .¹²⁵

Selenige Saure H_2SeO_3 scheidet bei Belichtung mit H_2SO_3 rotes Se aus.¹²⁶

Schwefelselen SeS wird im Licht rot.¹²⁷

¹⁰⁶ LOEW, Fortschr. d. Phys. 1878, 360.

¹⁰⁷ BERTHELOT, C. r. 126, 1060 (1898)

¹⁰⁸ SMITS, Journ. Chem. Soc. 89, 142 (1908).

¹⁰⁹ MORREN, C. r. 69, 397 (1870) Ann. chim. phys. (4), 21, 323 (1870).

¹¹⁰ A. COEHN, ZS. f. Elektrochem. 13, 545 (1907).

¹¹¹ R. A. HILL, Transact. Faraday Soc. 20, 107 (1924).

¹¹² BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 150, 1517.

¹¹³ A. COEHN und H. BECKER, ZS. f. phys. Chem. 70, 106 (1909). Chem. Ber. 43, 130, 880 (1910)

¹¹⁴ CHASTAING, Annal. chim. phys. 11, 145 (1877).

¹¹⁵ MORREN, C. r. 69, 397 (1870).

¹¹⁶ LEBLANC, ANDRICH und KANGSO, ZS. f. Elektrochem. 25, 229 (1919);

TRAUTZ, Chem. Ztg., 39, 100 (1915).

¹¹⁷ MATHEWS, J. H. und L. DEWY, Journ. phys. Chem. 17, 211 (1913).

¹¹⁸ R. B. MASON und J. H. MATHEWS, Journ. phys. Chem. 30, 414 (1926)

¹¹⁹ A. J. ALLMAND und R. E. W. MADDISON, Journ. Chem. Soc., London 1927 (650)

¹²⁰ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 150, 1517 (1910)

¹²¹ J. L. R. MORGAN und R. H. CRIST, Journ. Am. chem. Soc. 49, 16 (1927).

¹²² J. L. R. MORGAN und R. H. CRIST, Journ. Am. chem. Soc. 49, 960 (1927).

¹²³ J. POUGET, Journ. Pharm. et Chim. (7), 2, 540 (1910) Chem. Zentralbl. 1911, I, 458.

¹²⁴ A. POCCHETTINO, Atti Accad. d. Lincei, 20, I, 428 (1911).

¹²⁵ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹²⁶ Nach Angabe in J. PLOTNIKOW, Photochemie, S. 436, von BERZELIUS entdeckt.

¹²⁷ GUTBIER und LOHMANN, ZS. f. anorg. Chem. 12, 125 (1904).

35. Tellur. Tellurkohlenstoff CTe_2 in Schwefelkohlenstoff gelöst, zerfällt im Licht in C und Fe.¹²⁸

Tellursäure wird bei Anwesenheit von Oxalsäure, Oxyssäuren und Alkoholen zu Tellur reduziert.¹²⁹

36. Chlor. Chlor wird bei Bestrahlung mit Wellenlängen $\lambda < 499,5 \mu\mu$ in ein normales und ein angeregtes Chloratom gespalten^{130 131} (vgl. S. 72). Bei manchen photochemischen Reaktionen wirkt Chlor als optischer Sensibilisator¹³² (vgl. S. 77 und 85).

Chlormonoxyd Cl_2O , gasförmig, wird im blauen und violetten Licht in Chlor und Sauerstoff gespalten.^{133 134} Die photochemische Ausbeute beträgt etwa 2 Moleküle Cl_2 /Quant ($\lambda = 436 \mu\mu$),^{134 135} es ist gleichgültig, ob die Strahlung vom Cl_2O oder vom Cl_2 absorbiert wird. Die Reaktion ist also durch Cl_2 sensibilisiert.¹³⁵ Eingehende Untersuchung über die Zerfallsgeschwindigkeit s. Anm. 135. Die Zersetzung tritt auch in Tetrachlorkohlenstofflösungen ein,¹³⁶ die photochemische Ausbeute beträgt 0,8 bis 0,9 Moleküle Cl_2 pro Quant ($\lambda = 445 \mu\mu$).

Chlordioxyd, ClO_2 , gasförmig, scheidet beim Belichten eine rote olige Flüssigkeit aus, die allmählich farblos wird.^{137 138} Die Flüssigkeit besteht aus Chlorhexoxyd Cl_2O_6 . In Tetrachlorkohlenstofflösung wird ClO_2 in Chlor und Sauerstoff zersetzt.¹³⁹ Die photochemische Ausbeute beträgt ($\lambda = 445 \mu\mu$) etwa 0,9 Moleküle Cl_2 /Quant.

Chlorhexoxyd, Cl_2O_6 , bildet sich bei Belichtung von gasförmigem ClO_2 mit blauem Licht und bei Belichtung von Ozon-Chlorgemischen mit rotem, nicht mit blauem Licht (Das rote Licht wird vom Ozon absorbiert).

Chlorwasserstoff, HCl , wird bei Belichtung der nicht besonders sorgfältig getrockneten Gase im sichtbaren Licht gebildet. Die ersten Untersuchungen stellten BUNSEN und ROSCOE¹⁴⁰ an. Sauerstoff, NH_3 , NO_2 , ClO_2 , NCl_3 wirken hemmend.^{141 142} Die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung im sichtbaren Licht läßt sich nach BODENSTEIN und DUX¹⁴³ durch die Formel

$$\frac{d[2\text{HCl}]}{dt} = k \cdot \frac{J_0[\text{Cl}_2]^2}{[\text{O}_2]}$$

darstellen; diese Formel ist als Näherungsformel zu betrachten.^{144 145 146} Die beson-

¹²⁸ A. STOCK und H. BLUMENTHAL, Chem. Ber. 44 1832 (1911).

¹²⁹ A. BENRATH, Ber. d. niederrh. Ges. f. Nat. u. Heilk. 1914.

¹³⁰ J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144, 1926.

¹³¹ KUHN, ZS. f. Phys. 34, 77 (1926).

¹³² F. WEIGERT, Ann. d. Phys. (4) 24, 55, 243 (1907).

¹³³ BALARD, Ann. Chim. Phys. 57, 225, 1834.

¹³⁴ E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 123, 2328 (1923).

¹³⁵ M. BODENSTEIN und G. KISTIAKOWSKI, ZS. f. phys. Chem. 116, 371 (1925).

¹³⁶ E. J. BOWEN, Trans. Chem. Soc. 123, 1199 (1923).

¹³⁷ M. BODENSTEIN, P. HARTEG und E. PADEL, ZS. f. anorg. Chem. 147, 233 (1925).

¹³⁸ H. BOOTH und E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 127, 510 (1925).

¹³⁹ E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London 123, 1199 (1923).

¹⁴⁰ BUNSEN und ROSCOE, Ostwalds Klassiker Nr. 34 und Nr. 38 (1892).

¹⁴¹ LUTHER und GOLDBERG, ZS. f. phys. Chem. 56, 43 (1906).

¹⁴² CHAPMAN und Mc MAHON, Journ. Chem. Soc. 95, 135, 959, 1717 (1909); 97, 845 (1910).

¹⁴³ BODENSTEIN und DUX, ZS. f. phys. Chem. 85, 297 (1913).

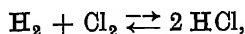
¹⁴⁴ N. THON, Fortschr. d. Chem., Phys. und Physik. Chem., Bd. 18, H. 11.

¹⁴⁵ E. CREMER, ZS. f. phys. Chem. 128, 285 (1927).

¹⁴⁶ A. L. MARSHALL, Journ. phys. Chem. 29, 842, 1453 (1925).

ders große Ausbeute — 10^4 Moleküle HCl/absorb. Quant —^{147 148 149} ist durch die Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren bedingt, vollkommen trockenes Wasserstoff-Chlorgemisch reagiert im sichtbaren Licht nicht.^{150 151 152} Im ultravioletten Licht ($\lambda < 320 \mu\mu$) vereinigt sich auch weitgehend getrocknetes Chlorknallgas zu Salzsäure,¹⁵³ die photochemische Ausbeute beträgt etwa 4 Moleküle HCl pro absorbiertes Quant.^{147 155} Die Rolle, welche der Wasserdampf spielt, ist noch unbekannt.^{153 154}

Im kurzwelligigen Ultraviolett ($\lambda < 220 \mu\mu$) wird HCl zersetzt^{155 156 157}, daher erhält man bei Bestrahlung (nicht besonders getrockneten) Chlorknallgases einen stationären Zustand^{157a}



wenn mit unzerlegtem Licht der Quarzquecksilberlampe gearbeitet wird.

Chlorwasser wird im Licht ausgebleicht, dabei entstehen Salzsäure und Sauerstoff.¹⁵⁸ Die photochemische Ausbeute beträgt bei $365 \mu\mu$ etwa 2 Moleküle pro Quant absorbierten Lichtes.¹⁵⁹ (Die Ausbeute ändert sich zwischen 313 und $436 \mu\mu$ wenig mit der Wellenlänge.¹⁵⁹) Die Reaktion soll über die Zwischenbildung von HClO_3 verlaufen.¹⁵⁹

Unterchlorige Säure, HClO , in wässriger Lösung, wird in HClO_3 und O zersetzt.¹⁵⁹ Neutrale und alkalische wässrige Lösungen von NaOCl werden im blauen, violetten und ultravioletten Licht in NaCl und O zersetzt.¹⁶⁰ Die Reaktion verläuft praktisch monomolekular^{160 161}

Chlorsäure, HClO_3 , in wässriger Lösung geht im Licht in HClO_4 über.^{162 163} Feste und gelöste Chlorate werden durch ultraviolettes Licht in Chloride und Sauerstoff gespalten, die Natur des Kations ist ohne Einfluß.¹⁶⁴

Perchlorate werden in festem und gelöstem Zustand in Chloride und Sauerstoff zersetzt, die Geschwindigkeit der Zersetzung ist geringer als die der Chlorate.¹⁶⁴

¹⁴⁷ A. COEHN und G. HEYMER, Naturw. 14, 299 (1926).

¹⁴⁸ G. KORNFELD und H. MÜLLER, ZS. f. phys. Chem. 117, 242 (1925).

¹⁴⁹ A. L. MARSHALL, Journ. phys. Chem. 29, 1453 (1925).

¹⁵⁰ B. BAKER, Journ. Chem. Soc. 65, 611 (1894).

¹⁵¹ A. COEHN und H. TRAMM, Chem. Ber. 56, 458 (1923); ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).

¹⁵² A. COEHN und G. JUNG, Chem. Ber. 56, 696 (1923). ZS. f. phys. Chem. 110, 705 (1924).

¹⁵³ R. G. W. NORRISH, ZS. f. phys. Chem. 120, 205 (1926).

¹⁵⁴ CATHALA, C. R. 181, 33 (1925).

¹⁵⁵ A. COEHN und A. WASSILJEWA, Chem. Ber. 42, 3183 (1909).

¹⁵⁶ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹⁵⁷ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 156, 889 (1913).

^{157a} A. COEHN und K. STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

¹⁵⁸ Die ältere Literatur s. bei BENRATH und TUCHEL, ZS. f. wiss. Phot. 13, 383, 1919.

¹⁵⁹ A. L. ALLMAND, P. W. CUNLIFFE und R. E. W. MADDISON, Journ. Chem. Soc. London 130, 655 (1927), 127, 822 (1925).

¹⁶⁰ Mc C. LEWIS, W. CUDMORE und Mc CULLAGH, Journ. Chem. Soc. 101, 2371 (1912).

¹⁶¹ L. SPENCER, Journ. Chem. Soc. 105, 2565 (1914).

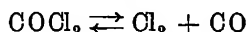
¹⁶² A. POPPER, Lieb. Ann. 227, 161 (1885).

¹⁶³ BRAY, ZS. f. phys. Chem. 54, 463, 560, 731 (1906); ZS. f. anorg. Chem. 48, 217 (1906).

¹⁶⁴ W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

Chlorstickstoff, NCl_3 wird im Sonnenlicht zersetzt.¹⁶⁵ In Lösungen (Lösungsmittel Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Perchlormethan) tritt ebenfalls rascher Zerfall bei Belichtung ein.¹⁶⁸

Phosgen, COCl_2 , wird im Licht aus CO und Cl_2 gebildet. Die Geschwindigkeit der Bildung^{167 168 169} ist vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig, jedoch ist der Einfluß des Wasserdampfes bei weitem nicht so stark wie bei der photochemischen Salzsäurebildung aus Chlor und Wasserstoff.¹⁷⁰ Bei Zimmertemperatur und nicht besonders sorgfältig getrockneten Gasen ist die Ausbeute von der Größenordnung 3000 Moleküle pro Quant absorbierte Strahlung.¹⁶⁹ Im Licht der Quarzlampe zersetzt sich reines Phosgen,¹⁷¹ so daß man bei Einwirkung des unzerlegten Lichtes einer Quarzlampe einen stationären Zustand

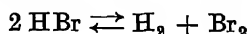


erhält, der von beiden Seiten erreichbar ist.¹⁷²

Mit Wasserstoff zusammen belichtet bildet Phosgen im Quarzlicht CO und HCl , daneben entstehen Spuren von HCOH .¹⁷³

37. Brom. Bromdampfmoleküle werden bei Bestrahlung mit Wellenlangen $\lambda < 510,7 \mu\mu$ in je ein normales und ein angeregtes Atom gespalten.^{174 175}

Bromwasserstoff HBr wird bei höherer Temperatur (etwa 200°C) aus Wasserstoff und Brom im Licht schneller gebildet als im Dunkeln.^{176 177 178} Die primäre chemische Reaktion besteht in einer Einwirkung eines durch die Lichtabsorption entstandenen Br -Atoms auf ein Wasserstoffmolekül: $\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$. Dieser Vorgang bestimmt die Geschwindigkeit der Reaktion (vgl. S. 86).¹⁷⁹ Im ultravioletten Licht wird HBr in Brom und Wasserstoff zersetzt,¹⁸⁰ und zwar im kurzwelligen Ultraviolett $\lambda < 254 \mu\mu$ quantitativ.¹⁸¹ Strahlung von $\lambda > 300 \mu\mu$ führt dagegen zur quantitativen Bildung. Im Gebiet $\lambda > 254$ stellt sich ein stationärer Zustand ein.



Die Zersetzung des Bromwasserstoffes im ultravioletten Licht der Wellenlänge $\lambda = 207 \mu\mu$ verläuft mit einer Ausbeute von 2 Molekülen pro absorbiertes

¹⁶⁵ L. GATTERMANN, Chem. Ber. 21, 751 (1888).

¹⁶⁶ W. HENTSCHEL, Chem. Ber. 30, 1434 (1897).

¹⁶⁷ MEYER WILDERMANN, Trans. Roy. Soc. London, 109 (A) 337 (1902). ZS. f. phys. Chem. (42) 257 (1903).

¹⁶⁸ CHAPMAN und GEE, Journ. Chem. Soc. London 99, 1726 (1911).

¹⁶⁹ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 130, 422 (1927).

¹⁷⁰ A. COEHN und H. TRAMM, ZS. f. phys. Chem. 105, 356 (1923).

¹⁷¹ A. COEHN und H. BECKER, Chem. Ber. 43, 130, 1910.

¹⁷² G. BREDIG und A. v. GOLDBERGER, ZS. f. phys. Chem. 110, 521 (1924).

¹⁷³ G. KORNFELD, ZS. f. Phys. 1927.

¹⁷⁴ J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926).

¹⁷⁵ KUHN, ZS. f. Phys. 39, 77 (1926).

¹⁷⁶ KARTE und BEATTY, Journ. Am. Chem. Soc. 20, 159 (1898).

¹⁷⁷ SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 18, 513 (1912), 16, 264 (1910).

¹⁷⁸ A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

¹⁷⁹ M. BODENSTEIN und LUTKEMEIER, ZS. f. phys. Chem. 114, 208 (1916), daselbst weitere Literatur über die Kinetik dieser Reaktion

¹⁸⁰ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r 156, 889 (1913).

¹⁸¹ A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 91, 722 (1916).

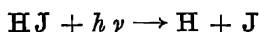
Quant.¹⁸² Die Zersetzung verläuft wahrscheinlich monomolekular: $\text{HBr} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{Br}$.^{183 184}

Alkalibromate werden im ultravioletten Licht sowohl im festen Zustand wie in wässriger Lösung in Bromide und Sauerstoff gespalten.^{184a}

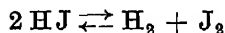
Alkaliperbromate werden ebenfalls fest und in Lösung in die betreffenden Bromide und Sauerstoff zerlegt.^{184a}

38. Jod. Joddampfmoleküle werden bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 478,5 \mu\mu$ in ein normales und ein angeregtes Jodatome gespalten.^{185 186 187}

Jodwasserstoff HJ wird im Licht der Quarzlampe in geringen Mengen aus Joddampf und Wasserstoff gebildet,¹⁸⁸ BOWEN¹⁸⁹ erhielt im Sonnenlicht hinter Rot-, Orange- und Grünfiltern Spuren von Jodwasserstoff. Ultraviolettes Licht zersetzt den Jodwasserstoff.^{190 191 192 193} Bei Zersetzung im ultravioletten Licht ($\lambda = 207 \mu\mu$) werden 2 Moleküle HJ pro absorbiertes Quantum zersetzt.¹⁹⁴ Die Zersetzung verläuft monomolekular:^{191 193 195 196 197}



Im unzerlegten Licht der Quarzlampe erhält man einen stationären Zustand¹⁹⁸ (vgl. S 95)



In wässriger Lösung wird Jodwasserstoff bei Sauerstoffgegenwart zu Jod oxydiert: $2 \text{HJ} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$.^{198 199 200 201 202}

Auch die Jodide der Alkalien und Erdalkalien, des Eisens und des Zinks scheiden in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Sauerstoff im Licht Jod ab.^{203 204 205 206 207} Bei Gegenwart CO_2 haltiger Luft treten zwei Vorgänge ein, der

¹⁸² E. WARBURG, Berl. Ak. Ber. 1916, 314.

¹⁸³ K. F. BONHOEFFER und STEINER, ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926).

¹⁸⁴ H. C. TINGEY und R. H. GERKE, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1838.

^{184a} W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

¹⁸⁵ J. FRANCK, ZS. f. phys. Chem. 120, 144 (1926).

¹⁸⁶ KUHN, ZS. f. Phys. 39, 77 (1926).

¹⁸⁷ R. MECKE, Ann. d. Phys. 71, 104 (1923).

¹⁸⁸ A. COEHN und STUCKARDT, ZS. f. phys. Chem. 21, 722 (1916).

¹⁸⁹ E. J. BOWEN, Journ. Chem. Soc. London, 125, 1233 (1924)

¹⁹⁰ LEMOINE, C. r. 85, 144 (1877), 93, 514 (1881).

¹⁹¹ M. BODENSTEIN, ZS. f. phys. Chem. 13, 56 (1894), 22, 23 (1897).

¹⁹² A. SMITS und ATEN, ZS. f. Elektrochem. 16, 264 (1910).

¹⁹³ M. BODENSTEIN und WOLGAST, ZS. f. phys. Chem. 61, 447 (1908).

¹⁹⁴ E. WARBURG, Berl. Akad. Ber. 1918, 300.

¹⁹⁵ K. F. BONHOEFFER und STEINER, ZS. f. phys. Chem. 122, 287 (1926).

¹⁹⁶ H. C. TINGEY und R. H. GERKE, Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1838.

¹⁹⁷ B. LEWIS, Nature 119, 493 (1927).

¹⁹⁸ LEMOINE, Ann. chim. phys. 12, 240 (1877).

¹⁹⁹ LEEDS, Journ. Am. Chem. Soc. 2, 249 (1880).

²⁰⁰ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 58 (1907), 64 (1908); daselbst weitere

Literatur.

²⁰¹ M. PADOA, Atti R. Accad. dei Lincei (5), 28 (1922).

²⁰² CHR. WINTHER, ZS. f. phys. Chem. 108, 236 (1924).

²⁰³ LOEW, Fortschr. d. Phys. 1869, 413

²⁰⁴ BERRIDGE, Chem. News. 72, 175 (1895).

²⁰⁵ KAILAN, Wien Akad. Ber. 122, 751 (1913)

²⁰⁶ W. ROSS, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 786 (1906).

²⁰⁷ BERTHOUD und NICOLET, Helv. chim. acta 10, 457 (1927).

eine beruht auf der Bildung von HJ durch CO_2 und dessen Oxydation nach der Gleichung $2 HJ + O \rightarrow H_2O + J_2$, der zweite zerfällt in mehrere Teilprozesse, bei denen außer J_2 noch Trijodid, Hypojodid und Jodat gebildet werden.²⁰⁸

Kaliumjodat KJO_3 und die anderen Alkalijodate werden im festen Zustand und in wässriger Lösung in KJ und Sauerstoff zersetzt.²⁰⁹ Sauerstoff hemmt, Kohlensäure fordert die Reaktion.²¹⁰

Jodstickstoff $NH_3 \cdot NJ_3$ zerfällt bei Belichtung in HJ und N_2 .^{211 212 213}

39. Mangan. Manganhydroxyd $Mn(OH)_2$ wird im roten Licht schneller als im Dunkeln zu Manganhydroxyd oxydiert.²¹⁴

Manganosulfat $MnSO_4$ wird in Lösungen, die mit Oxalsäure, Alkalioxalat und etwas Jod versetzt sind, im Licht in die rote Manganverbindung verwandelt,^{215 216} die Färbung geht bei längerer Belichtung wieder zurück.

Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ wird in wässriger Lösung bei Belichtung entfärbt.²¹⁷

Viele andere Manganisalze sind, auf gelatinisiertes Papier aufgestrichen, lichtempfindlich.^{218 219}

Manganioxalat $Mn_2(C_2O_4)_3$ sowie das Doppelsalz $3 K_2C_2O_4 \cdot Mn_2(C_2O_4)_3$ werden in wässriger Lösung im Licht unter CO_2 Entwicklung entfärbt.^{220 221}

40. Chrom. Chromsäure soll bei Belichtung auf Wasser unter Bildung von etwas H_2O_2 und H_2 einwirken.²²²

Chromate und Bichromate geben mit organischen Substanzen in Lösungen einen braunen Niederschlag, dabei wird z. B. Alkohol zu Aldehyd oxydiert, Aceton, Ameisensäure, Oxalsäure, Ammoniumnitrat, Ammoniumnitrit entwickeln ein Gas.^{223 224} Chininsulfat wird in sauren Lösungen von Bichromaten oxydiert.^{224 225 226}

Auch im festen Zustand werden organische Substanzen durch Belichtung beigemischten Bichromats oxydiert. Gelatine und Leim werden unlöslich, ebenso Eiweiß, Dextrin, Gummi arabicum usw. Dieses Verhalten ist die Grundlage verschiedener Kopierverfahren. Die dabei sich abspielenden chemischen Vorgänge sind häufig untersucht worden.^{228 224 225 227 228}

²⁰⁸ H. STOBBE und F. K. STEINBERGER, ZS. f. anorg. Chem. 161, 21 (1927).

²⁰⁹ W. OERTEL, Biochem. ZS. 60, 480 (1914).

²¹⁰ MATHEWS und CURTIS, Journ. phys. Chem. 18, 106, 641 (1914).

²¹¹ MALLIET, Beibl. Ann. d. Phys. u. Chem. 1888, 510.

²¹² GUYARD, C. r. 97, 26 (1883).

²¹³ CHATTAWAY und KORTON, EDERS Jahrb. f. Phot. 1900, 539, 1902, 466.

²¹⁴ CHASTAING, Ann. chim. phys. 11, 145 (1877).

²¹⁵ O. T. CHRISTENSEN, ZS. f. anorg. Chem. 27, 321 (1901).

²¹⁶ A. SKRABAL, ZS. f. anorg. Chem. 42, 1 (1904).

²¹⁷ BRANDENBURG, Schweigg. Journ. 14, 348 (1815).

²¹⁸ A. LUMIÈRE, EDERS Jahrb. f. Phot. 1893, 40.

²¹⁹ R. E. LIESEGANG, Phot. Arch. 34, 50, 133 (1893).

²²⁰ O. T. CHRISTENSEN, ZS. f. anorg. Chem. 27, 321 (1901).

²²¹ A. SKRABAL, ZS. f. anorg. Chem. 42, 1 (1904).

²²² G. SH. FORBES und PH. A. LEIGHTON, Journ. Phys. Chem. 30, 1628 (1926).

²²³ J. M. EDER, Journ. f. prakt. Chem. 14, 294 (1879), Wien. Akad. Ber. 92 (1885).

²²⁴ J. PLOTNIKOW, ZS. f. wiss. Phot. 19, 40 (1919).

²²⁵ E. GOLDBERG, ZS. f. phys. Chem. 41, 1 (1901); ZS. f. wiss. Phot. 4, 95 (1906).

²²⁶ R. LUTHER und J. FORBES, Journ. Am. Chem. Soc. 31, 770 (1909).

²²⁷ A. und L. LUMIÈRE und A. SEYEWETZ, ZS. f. wiss. Phot. 3, 297 (1905).

²²⁸ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

41. Molybdän. Molybdänsäure wird, wenn sie mit H_2SO_4 versetzt wird, im Licht blau.²²⁹ Nach EDER und LIESEGANG findet chemischer Umsatz nur bei Gegenwart organischer Substanzen statt.^{230 231} Auf Papier aufgetragen werden Molybdate im Licht blaugefärbt.²³¹ Wasserige Lösung von Ammoniummolybdat, die mit Methyl- oder Äthylalkohol versetzt ist, wird im Licht ebenfalls blau, außerdem scheidet sich ein rotbrauner Niederschlag aus.²³²

42. Wolfram. Natriumwolframat Na_2WO_4 , mit HCl versetzt und auf Papier aufgetragen, wird im Licht blau.²³³ Ein Gemisch von Natriumwolframat, Rhodan ammonium und Gummi arabicum ist nach Belichtung unlöslich.²³⁴

43. Uran. Uranylfluorid UO_2F_2 wird, wenn es als Doppelsalz $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot 3\text{KF}$ mit Ameisensäure oder Oxalsäure zusammen belichtet wird, zu $\text{UF}_4 \cdot 2\text{KF}$ reduziert.²³⁵

Uranylchlorid UO_2Cl_2 wird in alkalischer Lösung²³⁶ besonders bei Wassergewegenwart²³⁷ zu UOCl_4 reduziert. In sehr trockenem Äther entsteht grüngelber Niederschlag von UOCl_2 .²³⁷

Uranylbromid UO_2Br_2 wird, auf Papier aufgetragen, im Licht chemisch verändert.²³⁸

Uranylsulfat $\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4$ wird in alkoholischer Lösung zu Uranosulfat reduziert.²³⁹ Bei Gegenwart von Ameisensäure wird diese außerdem in Kohlensäure und Wasser zersetzt.²⁴⁰

Uranylnitrat $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ wird in alkoholischer Lösung zu $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ reduziert.²⁴¹ In trockenem Äther fällt ein hellgrüner Niederschlag $\text{UO}(\text{NO}_3)_2$ aus.²⁴² Die Löslichkeit des Stickstoffes in wässrigen Uranylnitratlösungen nimmt bei Belichtung zu.²⁴³

Uranyloxalat $\text{UO}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ bildet bei Belichtung in wässriger Lösung Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; daneben entsteht Urano-oxalat $\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ als Niederschlag.²⁴⁴ Pro absorbiertes Lichtquantum wird ungefähr ein Molekül Oxalat zersetzt.^{245 246 247}

Uranylacetat $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ wird in Lösungen unter Bildung eines Niederschlages, der vielleicht aus Uranosalz besteht, zersetzt.^{248 249 250}

²²⁹ PHIPSON, Jahresber. d. Chem. 1863, 101.

²³⁰ J. M. EDER, Wien. Ak. Ber. 92 (1885).

²³¹ R. E. LIESEGANG, Wien. Akad. Ber. 1894, 50.

²³² A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²³³ LIESEGANG, Phot. Arch. 1893, 180. WASSILJEWA, ZS. f. wiss. Phot. 12, 1 (1913).

²³⁴ NIEVINGLOWSKY, EDERs Jahrb. f. Phot. 1895, 26.

²³⁵ BOLTON, Jahresber. d. Chem. 1866, 212.

²³⁶ ALOY, Bull. soc. chim. 21, 613 (1899).

²³⁷ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²³⁸ R. E. LIESEGANG, Phot. Arch. 1865, 1.

²³⁹ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²⁴⁰ SCHELLER, ZS. f. phys. Chem. 80, 641 (1912).

²⁴¹ THONE und BAKER, EDERs Jahrb. f. Phot. 1902, 468.

²⁴² A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 16, 253 (1917).

²⁴³ F. WEIGERT, Chem. Ber. 43, 164, 901 (1910).

²⁴⁴ E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 63, 683 (1905).

²⁴⁵ E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 111, 315 (1924).

²⁴⁶ HENRI und LANDAU, C. r. 158, 181, 1924.

²⁴⁷ P. F. BUCHI, ZS. f. phys. Chem. 111, 269 (1924).

²⁴⁸ EULER, Chem. Ber. 37, 3411 (1904).

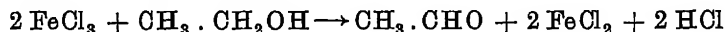
²⁴⁹ BACH, C. r. 119, 1145, 1385 (1894).

²⁵⁰ E. BAUR, ZS. f. phys. Chem. 63, 683 (1908).

44. Eisen. Ferrohydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird im roten, grünen und blauen Licht schneller, im violetten langsamer als im Dunkeln zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oxydiert.²⁵¹

Ferrosulfat FeSO_4 wird im roten Licht schneller, im violetten langsamer als im Dunkeln zu $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oder $\text{Fe}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2$ oxydiert.^{251 252}

Ferrichlorid FeCl_3 ist in wasserigen Lösungen auch bei Abwesenheit organischer Substanzen etwas lichtempfindlich.²⁵³ In alkoholischer Lösung zersetzt es sich nach dem Schema



Ferrirhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ wird in wasserigen, ätherischen und alkoholischen Lösungen im Licht reduziert,²⁵⁴ ebenso, wenn es auf Papier aufgetragen wird.²⁵⁵

Ferrocyankalium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ spaltet bei Belichtung Blausäure und Ferrihydroxyd ab.^{256 257 258}

Ferricyankalium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in wässriger Lösung wird im Licht unter Bildung von Ferrocyankalium und Blausäure zersetzt.^{256 259 260 261} Die Zersetzung wird durch viele organische Stoffe, sowie SO_2 , HgCl_2 usw. beschleunigt. Die Löslichkeit von Stickstoff in der wasserigen Lösung von Blutlaugensalz wird bei Belichtung vergrößert.²⁶²

Ferrinitrat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ wird bei Gegenwart organischer Substanzen reduziert.^{263 264 265}

Ferropentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$, flüssig, wird unter Bildung von Kohlenoxyd und $\text{Fe}_2(\text{CO})$ zersetzt.²⁶⁶

45. Kobalt. Kobaltosalze wie CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCO_3 werden im Licht dunkel, wenn sie auf Papier aufgetragen sind.²⁶⁷

Kobaltisalze werden im Licht zu den bestandigeren Kobaltosalzen reduziert.^{268 269 270}

²⁵¹ CHASTAING, Ann. Chim. phys (5) 11, 145 (1877)

²⁵² THOMAS, Inaug. Diss. Freiburg i. B. 1908.

²⁵³ CHR. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. 18, 138 (1912). ZS. f. wiss. Phot. 9, 205 (1910), 11, 60 (1912).

²⁵⁴ GROTHUS, Gilberts Ann. d. Phys. 61, 50 (1819).

²⁵⁵ R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1894, 49.

²⁵⁶ MATUSCHEK, EDERS Jahrb. f. Phot. 1902, 469.

²⁵⁷ G. W. FOSTER, Journ. Chem. Soc. 89, 912 (1906) F. HABER und G. W. A. FOSTER, Chem. Ztg. 29, 652, 1905.

²⁵⁸ G. ROSSI und C. BOCCHI, Gaz. chim. ital. 55, 876 (1926), vgl. auch O. BAUDISCH und L. W. BASS, Ber. 55, 2698 (1922)

²⁵⁹ J. M. EDER, Wien. Akad. Ber. 92 (1885).

²⁶⁰ CHASTAING, Ann. chim. phys (5) 9, 145 (1877).

²⁶¹ W. FOSTER, Chem. Ztg. 2, 522 (1906).

²⁶² F. WEIGERT, Chem. Ber. 13, 164, 957 (1910).

²⁶³ A. BENRATH, ZS. f. phys. Chem. 74, 115 (1910), Lieb. Ann. 382, 222 (1911).

²⁶⁴ CHR. WINTHER, ZS. f. wiss. Phot. 7, 409 (1910), 8, 197 (1911)

²⁶⁵ CHR. WINTHER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1913), 14, 196 (1914)

²⁶⁶ MOND und LANGER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1896, 444.

²⁶⁷ HUNT, Researches on light, 2 Aufl. (1854), zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrbuch der Photochemie. S. 326.

²⁶⁸ A. und L. LUMIÈRE, EDERS Jahrb. d. Phot. 1893, 60, 1894, 203, 1900, 126, 131, 541.

²⁶⁹ O. KRAFT und H. BURGER, Proc. Chem. Soc. 27, 160 (1911)

²⁷⁰ VRANEK, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1907).

46. Palladium. Pallado-oxalsaure $\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird durch Licht zersetzt unter Pd-Abscheidung, ebenso das Silbersalz $\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{Ag}_2$ ²⁷¹

47. Iridium. Iridiumchlorid-Ammoniumchlorid $\text{J}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ zersetzt sich im Licht unter Abscheidung schwarzen Iridiumpulvers ²⁷²

48. Platin. Platin wird von Salzsäure bei Einwirkung von Sauerstoff und Licht (infolge Oxydation der Salzsäure zu Chlor) aufgelöst. ²⁷³

Platinchlorid PtCl_4 in Äther oder Alkohol gelöst, ist lichtempfindlich. ²⁷⁴

Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 wird im Licht reduziert. ²⁷⁵ Die Reaktion wird durch Oxalsaure, Weinsäure und deren Salze gefordert. ^{275 276} Bei Zusatz von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erhält man im Licht einen Niederschlag der Formel $2(\text{CaO} \cdot \text{Pt}_2\text{O}_3\text{Cl}_6) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. ²⁷⁷ Nach F. KOHLRAUSCH, ²⁷⁸ dessen Beobachtung von M. BOLL und P. JOB quantitativ verfolgt wurde, wird die Platinchlorwasserstoffsäure im Licht hydrolysiert. ²⁷⁹

49. Silicium. Siliciumwasserstoff SiH_4 wird im Licht zersetzt. ²⁸⁰

Siliciumchloroform SiHCl_3 wird bei Anwesenheit von Sauerstoff im Licht zu $\text{Si}_2\text{Cl}_6\text{O}$ oxydiert. ²⁸¹

Siloxen $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_6$ setzt sich im Licht mit organischen Halogenverbindungen um; durch adsorbierte Farbstoffe wird die Reaktion für langwelliges Licht sensibilisiert, ebenso durch die Anwesenheit der gefärbten Oxyasiloxene. ²⁸²

50. Zinn. Stannobromid SnBr_2 , auf Papier aufgetragen, wird im Licht zu Stannibromid oxydiert. ²⁸³

Stannojodid SnJ_2 amorph wird im Licht kristallin. ²⁸⁴

51. Blei. Bleioxyd PbO wird im Licht langsam zu Pb_3O_4 oxydiert, ²⁸⁵ rotes Licht ist wirksamer als violettes, ²⁸⁶ Alkalizusatz beschleunigt die Reaktion ²⁸⁷

Bleisulfid PbS wird bei Gegenwart von Feuchtigkeit im Licht zu PbSO_4 oxydiert ²⁸⁸

Bleijodid PbJ_2 wird im Licht an feuchter Luft zu PbO und (wenig) PbCO_3 oxydiert. ^{289 290 291 292}

²⁷¹ H. LOISELEUR, C. r. 131, 262, 1900

²⁷² A. BENRATH, ZS f. wiss. Phot. 15, 217 (1915).

²⁷³ D. BERTHELOT, C. r. 138, 1297 (1904).

²⁷⁴ GEHLEN, Neues allg. Journ. d. Chem. 3, 566 (1804).

²⁷⁵ E. SONSTADT, EDERS Jahrb. d. Phot. 1899, 466.

²⁷⁶ DOBEREINER, Ann. d. Pharm. 14, 317.

²⁷⁷ JOHANNSEN, Annal. chim. Pharm. 155, 204

²⁷⁸ F. KOHLRAUSCH, ZS f. phys. Chem. 33, 257, 1900.

²⁷⁹ M. BOLL und P. JOB, C. r. 154, 881 (1911), 155, 826, (1912)

²⁸⁰ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913)

²⁸¹ BESSON, C. r. 148, 1192 (1909).

²⁸² H. KAUTSKY und H. THIELE, ZS. f. anorg. Chem. 144, 197 (1925).

²⁸³ R. E. LIESEGANG, EDERS Jahrb. f. Phot. 1894, 51

²⁸⁴ C. J. H. WARDEN, Pharm. J. Transact. (4), 4, 61, 1897. Chem. Zentralbl. 1897, 456.

²⁸⁵ G. KASSNER, Arch. d. Pharm. 241, 696 (1903).

²⁸⁶ DAVY, EDERS Jahrb. d. Phot. 1906, 154

²⁸⁷ LEVOL, Ann. chim. phys. 47, 191

²⁸⁸ STEINHEIL, Phot. Mitt. 8, 188 (1852)

²⁸⁹ ROUSSIN, C. r. 42, 636.

²⁹⁰ CHASTAING, Ann. chim. phys. 1877, 145

²⁹¹ VALENTA, EDERS Jahrb. d. Phot. 1892, 442.

²⁹² LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1903, 35.

Bleibromid PbBr_2 wird im reinen Zustand, und zwar sowohl fest als auch geschmolzen, unter Bromabscheidung zersetzt.^{293 294}

52. Thallium. Thallochlorid TlCl wird im Licht dunkel,²⁹⁵ HCl , HNO_3 und H_2SO_4 unterbinden die Lichtreaktion; NH_3 , Äthylamin und manche anorganische Salze fördern sie.²⁹⁶

Thallojodid TlJ (fest) wird im Sonnenlicht grün.²⁹⁶ Bei Belichtung von TlJ Dampf mit Licht der Wellenlangen $\lambda < 208 \mu\mu$ wird das Molekül in ein J Atom und ein angeregtes Tl Atom dissoziiert, letzteres geht unter Ausstrahlung der Linie $377,6 \mu\mu$ in den Normalzustand über.²⁹⁷

Thallichlorid TlCl_3 und Thallijodid TlJ_3 werden bei Anwesenheit organischer Substanzen unter Tl Abscheidung reduziert.²⁹⁸

53. Zink. Zinksulfid ZnS wird im Licht geschwarzt, doch ist die Anwesenheit von Feuchtigkeit notwendig.²⁹⁹ Gefälltes, ungegluhtes ZnS ist lichtbeständig,³⁰⁰ gegluhtes wird durch Quarzultaviolet, bei Halogengehalt schon durch Glasultaviolet zersetzt. Schwermetallzusätze fördern die Schwarzung, welche im Dunkeln an Luft, nicht aber in Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre zurückgeht.³⁰⁰

Lithopone, die als Malerfarbe benutzte Mischung aus ZnS und BaSO_4 , dunkelt im Licht nach.³⁰¹ Die Färbung geht im Dunkeln zurück.^{302 303}

Zinkoxyd ZnO wirkt auf noch unbekannte Weise als Sensibilisator für photochemische Reaktionen.³⁰⁴ So werden Lösungen von AgNO_3 und Ag_2SO_4 , welche ZnO enthalten, im Sonnenlicht unter Ag-Abscheidung reduziert.^{304 305} Langsamer als diese Reaktionen verläuft die Reduktion des gelösten HgCl_2 zu Hg_2Cl_2 bei Anwesenheit von ZnO .³⁰⁶ Eine Methylenblaulösung (150 ccm einer $1/16500$ molaren wässrigen Lösung) mit (1 g) ZnO versetzt, wird völlig entfärbt, bei Luftzutritt kehrt die Farbe zurück.³⁰⁷

54. Quecksilber. Über die Wirkung von Quecksilberdampf als optischer Sensibilisator s. S. 76 und 97 unter „Wasserstoff“.

Mercurioxyd Hg_2O wird im Licht in rotes HgO und Hg gespalten.³⁰⁸

Mercurioxyd HgO , gelbes, geht im Licht in die rote Form über.³⁰⁹ Violettes Licht bewirkt den Zerfall in $\text{Hg} + \text{O}$.^{310 311} Durch Kohlenmonoxyd wird rotes

²⁹³ WELLS, Am. Journ. Sc. 45, 134 (1893).

²⁹⁴ NORRIS, Am. chem. Journ. 17, 189 (1895); EDERs Jahrb. d. Phot. 1896, 442; 1902, 468.

²⁹⁵ HEBBERLIN, Ann. d. Pharm. 134, 11 (1868).

²⁹⁶ RENZ, Helv. chim. acta 2, 704 (1919).

²⁹⁷ A. THERIN, Naturw. 15, 73 (1927).

²⁹⁸ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 15, 217 (1915).

²⁹⁹ P. LENARD, Ann. d. Phys. (4) 68, 553 (1922).

³⁰⁰ A. SCHLEEDER, ZS. f. phys. Chem. 116, 386 (1924).

³⁰¹ S. zum Beisp. R. STEINAU, Chem. Ztg. 44, 974 (1920), 45, 741 (1921).

³⁰² W. OSTWALD, ZS. f. Elektrochem. 11, 944 (1905).

³⁰³ F. G. BRICKWEDDER, Journ. opt. Soc. Am. 14, 312 (1927).

³⁰⁴ G. TAMMANN, ZS. f. anorg. Chem. 114, 151 (1921).

³⁰⁵ KOHLSCHUTTER und D'ALLMENDRA, Chem. Ber. 54, 1961 (1921).

³⁰⁶ A. PERRET, Journ. de chim. phys. 23, 97 (1925).

³⁰⁷ Deutungsversuche vgl. BAUR, ZS. f. Elektrochem. 29, 165 (1923).

³⁰⁸ E. BECQUEREL, „La Lumière“ 1868 (zitiert nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, 1906).

³⁰⁹ WEBER, Pogg. Ann. 10, 127 (1827).

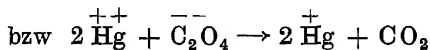
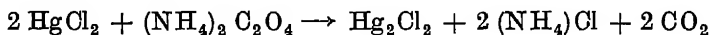
³¹⁰ GUTHBERT nach J. M. EDER, Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, 1906, 162.

³¹¹ DULK, Journ. f. prakt. Chem. 3, 225.

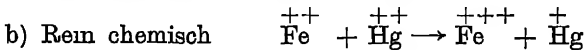
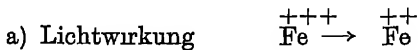
HgO im Sonnenlicht zu Hg reduziert.³¹² Quecksilberoxydammoniak und verschiedene Komplexsalze des Quecksilberoxyds mit Ammoniumquecksilberhydroxyd 3 HgO , 2 NH_3 ³¹³ sind lichtempfindlich.

Mercurisulfid HgS , rote Form (Zinnober), wird im Licht geschwarzt. Besonders lichtempfindlich ist frisches HgS bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak.³¹⁴ Auch in Gelatineemulsion wurde die Lichtempfindlichkeit des HgS beobachtet.³¹⁵

Mercurichlorid HgCl_2 emittiert bei Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett ($\lambda < 190 \mu\mu$) grünes Fluoreszenzlicht (Maximum der Fluoreszenz bei $560 \mu\mu$). Träger der Fluoreszenz ist wahrscheinlich HgCl .³¹⁶ Im festen Zustand ist HgCl_2 , wenn Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, lichtbeständig. Bei Bestrahlung der wässrigen Lösung bildet sich Kalomel, Salzsäure und Sauerstoff. Äther, Alkohol, Oxalsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Weinsäure, Tannin, Zucker, Glycerin und andere organische Stoffe fordern die Umsetzung.^{317 318} Bei Zusatz von Oxalsäure ist das ultraviolette Licht $\lambda < 300 \mu\mu$ wirksam.³¹⁹ Die auch gegen sichtbares Licht empfindliche „EDERSche Lösung“, eine wässrige Sublimatlösung mit Ammoniumoxalatzusatz, ist häufig untersucht worden. Der Verlauf der Umsetzung kann so formuliert werden.



Die Lichtempfindlichkeit gegen $\lambda > 300 \mu\mu$ wird durch geringe, ohne besondere Sorgfalt nur schwer zu entfernende Spuren von Eisensalzen bewirkt, der Mechanismus des Vorganges ist so zu denken.



Darauf wieder a)^{320 321}

Mercurochlorid Hg_2Cl_2 , Kalomel, ist nur in feuchtem Zustand lichtempfindlich; die kurzwelligen ultravioletten Strahlen der Quarzlampe zersetzen Hg_2Cl_2 in HgCl_2 und Hg.^{322 323}

Mercuribromid HgBr_2 im Dampfzustand fluoresziert mit blauem Licht (Maximum der Fluoreszenz bei $500 \mu\mu$), wenn es mit Wellenlängen des Bereichs

³¹² A. COLSON, C. r. 132, 467 (1901).

³¹³ LUPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1904, 11.

³¹⁴ K. HEUMANN, Chem. Ber. 7, 750 (1879).

³¹⁵ LUPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1903, 38

³¹⁶ A. TERENIN, Naturw. 15, 73 (1927); ZS. f. Phys. 44, 713 (1927), Nature, 118, 843 (1926) Vgl. auch P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz u. Phosphoreszenz, 3. Aufl. Berlin 1928, S. 80

³¹⁷ J. M. EDER, Wien Ak. Ber. 80 (1879), J. M. EDER — E. VALENTA, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse II, 1904, S. 1.

³¹⁸ ARCHETTI, EDERS Jahrb. f. Phot. 1903, 408.

³¹⁹ CHR. WINTHER, ZS. f. Elektrochem. 18, 138 (1912)

³²⁰ CHR. WINTHER, ZS. f. wiss. Phot. 7, 66 (1908), 8, 135, 197 (1910), 11, 60 (1912).

³²¹ CHR. WINTHER und OXHOLT-HOWE, ZS. f. wiss. Phot. 13, 89 (1914) Weitere Literatur s. DOWNES und BLUNT, Proc. Roy. Soc. 65, 450 (1894), O. GROS, ZS. f. phys. Chem. 37, 192 (1901), JODLBAUER, ZS. f. phys. Chem. 59, 513 (1907)

³²² J. POUQUET, C. r. 161, 348 (1915)

³²³ LUPPO-CRAMER, Phot. Korr. 1904, 119.

190 bis 210 $\mu\mu$ bestrahlt wird. Dabei wird es anscheinend in HgBr (Träger der Fluoreszenz) und Br zersetzt.³¹⁶ Auch sein übriges Verhalten ist analog dem des HgCl_2 .

Mercurijodid HgJ_2 wird ähnlich wie HgCl_2 und HgBr_2 im Dampfzustand zersetzt, wenn es mit Wellenlängen des Bereichs 210 bis 220 $\mu\mu$ bestrahlt wird. Die dabei auftretende wahrscheinlich dem HgJ zuzuschreibende violette Fluoreszenz hat ihr Maximum bei 440 $\mu\mu$.³²⁶ Die feste weiße Form des HgJ_2 wandelt sich unter dem Einfluß des Lichtes in die rote um.³²⁴ Rotes HgJ_2 wird im Licht gebräunt, wenn es auf Papier aufgetragen ist.³²⁵ Auch in Gelatineemulsionen ist HgJ_2 lichtempfindlich.³²⁶

Mercurisulfat HgSO_4 wird im Licht graugrün.³²⁷

Mercurosulfat Hg_2SO_4 wird im Licht grau.³²⁸

Mercurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ist in wässriger Lösung lichtbeständig.³²⁹ Mercurinitrat getränktes Papier ist lichtempfindlich.³³⁰

55. Kupfer. Cuprofluorid wird im Licht geschwärzt.³³¹

Cuprochlorid CuCl wird im Licht dunkel, ganz trockenes CuCl ist unempfindlich gegen Licht.³³² Bei langer Belichtung bildet sich metallisches Cu .³³³

Cuprobromid CuBr wird im Licht dunkel,³³¹ ebenso

Cuprojodid CuJ .³³¹ Ammoniak fördert die Reaktion.³³⁴ Besonders empfindlich ist die Gelatineemulsion.³³⁵

Cuprichlorid CuCl_2 wird besonders bei Gegenwart reduzierender Substanzen zu CuCl reduziert. Besonders empfindlich sind Lösungen von CuCl_2 in Alkohol und Äther.³³⁶

Die Angabe, daß Kupfersulfat CuSO_4 in wässriger, schwefelsaurer Lösung bei Belichtung Acetylen³³⁷ absorbiert, ist nach noch unveröffentlichten Versuchen von A. COEHN und H. REINICKE für Acetylen, das von Phosphorwasserstoff frei ist, unzutreffend.

56. Silber. Silberoxyd Ag_2O gibt bei Belichtung wenig Sauerstoff ab.³³⁸

Silbersulfid Ag_2S ist nicht lichtempfindlich, wohl aber die roten Doppelsalze mit den Alkalisulfiden $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.³³⁹

Silbercyanid AgCN wird am Licht gebräunt,³⁴¹ ebenso werden mit Silbercyanid versetzte Gelatineemulsionen bei Belichtung dunkel.³⁴²

³²⁴ W. OSTWALD, ZS f. phys. Chem. 79, 252 (1912).

³²⁵ SLATER, Fortschr. d. Phys. 1852, 341.

³²⁶ LÜPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1904, 1114; Phot. Korr. 1903, 61; 1904, 118; 1905, 13.

³²⁷ Nach Angabe von J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.

³²⁸ SKINNER, Proc. Cambr Phil. Soc. 12, 260 (1903)

³²⁹ NAMIAS, Phot. Korr. 1895, 342.

³³⁰ HERSCHEL und HUNT, „Researches on Light“ 1. Aufl. (1844), 2. Aufl. (1854)

³³¹ RENAULT, C. r. 57, 329 (1864).

³³² EDERS Jahrb. d. Phot. 1906, 127.

³³³ A. BENRATH, ZS. f. wiss. Phot. 15, 217 (1915)

³³⁴ E. SCHNEEBERGER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1900, 544

³³⁵ LUPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. d. Phot. 1904, 13.

³³⁶ GEHLEN, Neues allg. Journ. d. Chem. 3, 1566 (1894), zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.

³³⁷ W. HEMPEL und KAHL, ZS. f. angew. Chem. 1898, 53

³³⁸ LEMOINE, C. r. 93, 514 (1881).

³³⁹ E. HOCHST-MADSEN, ZS. f. anorg. Chem. 79, 195 (1912).

³⁴⁰ A. DITTE, C. r. 120, 91 (1895)

³⁴¹ GLASSFORD und NAPIER, Phil. Mag. 25, 66 (1844).

³⁴² LUPPO-CRAMER, EDERS Jahrb. f. Phot. 1907, 123

Silberrhodanid AgCNS wird im Licht geschwarzt.³⁴³

Silberselencyanid AgCNSe schwärzt sich bei Belichtung.³⁴⁴

Acetylsilber Ag_2C_2 wird im Licht grau.³⁴⁵

Silberchromat Ag_2CrO_4 wird im Licht zersetzt, ebenso das

Silberbichromat $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Silberperchlorat AgClO_4 wird in Licht braun.

Silberperbromat AgBrO_4 ist wenig lichtempfindlich.

Silberchlorat AgCO_3 ist wenig lichtempfindlich.

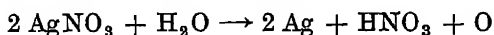
Silberjodat AgJO_3 wird im Licht grau

Silbersulfat AgSO_4 wird geschwarzt.

Silbersulfit AgSO_3 wird geschwarzt.

Silberthiosulfat $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist lichtempfindlich.

Silbernitrat AgNO_3 ist in wässrigen Lösungen bei Abwesenheit organischer Substanzen lichtbeständig. Bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (Saccharose, Glycerin, Glykoll) und Zusatz von Farbstoff (Rhodamin B, Eosin gelbstichig, Safranin G, Phenosafranin, Fluoreszein, Methylviolett, Chromotrop LR) tritt Abscheidung von Ag ein. Der Farbstoff wird dabei nur wenig verändert.³⁴⁶ Bei Anwesenheit von Alkohol in der wässrigen Lösung von AgNO_3 entsteht durch Oxydation des bei der Zersetzung des AgNO_3



freierwerdenden Sauerstoffes Essigsäure und Aldehyd. AgNO_3 wird in reinem Alkohol im Licht langsam reduziert³⁴⁷

Silbernitrit AgNO_2 ist sehr lichtempfindlich, in Mischungen mit AgNO_3 scheidet es Silberspiegel ab.³⁴⁸

Die Silberphosphate — meta-, pyro- und ortho-Verbindungen — sind lichtempfindlich, ebenso die Silbersalze der Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure.

Die Silberhalogenide sind in Gasform,³⁴⁹ als feste Kristalle und als Kolloide lichtempfindlich und bilden die Grundlage der Photographie, besonders als Emulsionen in den verschiedensten Schutzkolloiden suspendiert. Wegen des ungeheuren Tatsachenmaterials sei auf die einschlägige Literatur, insbesondere J. M. EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., hingewiesen. Als kurze Darstellung vom modernen Gesichtspunkt aus sei genannt W. MEIDINGERS Beitrag zu F. GEHROCKE, Hdb. d. physik. Optik 2, 1, 49 (1927), ferner der Artikel von K. FAJANS in J. M. EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 2, 1, S. 633

57. Gold. Aurioxyd Au_2O_3 wird bei Belichtung in Au und Sauerstoff gespalten³⁵⁰

Aurhydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$ zersetzt sich am Licht.³⁵¹

Aurichlorid AuCl_3 wird im Licht zersetzt, wenn es auf Papier, Leinen usw.

³⁴³ GROTHUS, Gilb. Ann. 61, 50 (1819).

³⁴⁴ CROOKES, Lieb. Ann. 78, 177 (1851).

³⁴⁵ BLOCHMANN, Lieb. Ann. 78, 177 (1851).

³⁴⁶ K. BURGHERR, ZS. f. wiss. Phot. 24, 393 (1927).

³⁴⁷ NAUMANN, Chem. Ber. 37, 4328 (1904).

³⁴⁸ RICHARDS und HEIMROTH, ZS. f. phys. Chem. 41, 319 (1902).

³⁴⁹ FRANCK und KUHN, ZS. f. Phys. 43, 164 (1927); 44, 607 (1927).

³⁵⁰ BERZELIUS, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. 1836, III Bd. IV Bd. (zitiert nach J. PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem.)

³⁵¹ GMBELIN-KRAUT, Hdb. d. anorg. Chem. V 2, S. 262

aufgetragen wird. Organische Substanzen, wie Zucker, Gummi, Stärke usw., begünstigen den Zerfall.³⁵²

58. Natrium. Wird Na-Dampf mit weißem Licht bestrahlt, so treten die Na-Resonanzlinien (D-Linien $589\text{ }\mu\mu$) im Fluoreszenzlicht auf, und zwar auch dann noch, wenn zur Erregung nur Licht der Wellenlängen $\lambda < 540\text{ }\mu\mu$ benutzt wird. Nach PRINGSHEIM³⁵³ kann man das so deuten, daß im Na-Dampf Na_2 -Moleküle vorhanden sind, die durch die Absorption von blauer Strahlung in ein normales und ein angeregtes Na-Atom dissoziiert werden. Ähnlich wie beim Jod läuft nämlich das kannelierte Bandenabsorptionsspektrum des Na_2 an seinem kurzwelligen Ende (im Blau) in ein kontinuierliches Spektrum aus. Der Unterschied im Verhalten der Jod- und der Na_2 -Moleküle besteht darin, daß das angeregte J-Atom, das durch die Absorption entsteht, metastabil ist, also seine Anregungsenergie nicht spontan durch Strahlung abgibt, während die angeregten Na-Atome unter Emission der D-Linien in den Normalzustand zurückkehren.^{353 361}

Natriumbromid NaBr im Damp fzustand wird bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 280\text{ }\mu\mu$ in die normalen Atome, bei $\lambda < 330\text{ }\mu\mu$ in ein angeregtes Na-Atom und ein Br-Atom, gespalten.³⁵⁴

Natriumjodid NaJ im Damp fzustand wird bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 245\text{ }\mu\mu$ in ein angeregtes Na-Atom (das die D-Linie $589,6\text{ }\mu\mu$ emittiert) und ein Jod-Atom gespalten.³⁵⁵ Der Überschuß der absorbierten Energie $h\nu$ über die Summe von Dissoziationsenergie + Anregungsenergie des Na-Atoms wird als Translationsenergie der Spaltprodukte abgeführt und kann durch DOPPLERverschiebung der Na-Linie nachgewiesen werden.³⁵⁶ Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 185,4\text{ }\mu\mu$ entstehen Na' -Atome mit der Anregungsenergie 3,74 Volt (entsprechend $\lambda = 330,3\text{ }\mu\mu$)

59. Kalium. Kaliumchlorid KCl im Damp fzustand zerfällt bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 280\text{ }\mu\mu$ in die Atome.^{357 361}

Kaliumbromid-Dampfmoleküle zerfallen analog bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $\lambda < 310\text{ }\mu\mu$.³⁵⁸

Kaliumjodid-Dampfmoleküle zerfallen bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda < 380\text{ }\mu\mu$.³⁵⁹

60. Caesium. Caesiumjodid CsJ (im Damp fzustand) zerfällt bei Belichtung mit Wellenlänge $\lambda < 208\text{ }\mu\mu$ in ein angeregtes Cs-Atom (das bei der Rückkehr in den Normalzustand die Linie $459,3\text{ }\mu\mu$ emittiert) und ein normales J-Atom (bei Erregung mit $\lambda = 185\text{ }\mu\mu$ wird die Cs-Linie $455,5/9,3$ emittiert).^{360 361}

³⁵² G. KRÜSS, EDERS Jahrb. f. Phot. 1887, 174.

³⁵³ P. PRINGSHEIM, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, 3. Aufl. (Struktur der Materie, Bd. 6) Berlin 1928, S. 73, 81.

³⁵⁴ FRANCK, KUHN und ROLLEFSON, ZS. f. Phys. 43, 155 (1927).

³⁵⁵ A. TERENIN, Naturw. 15, 73 (1927).

³⁵⁶ HOGNESS und FRANCK, ZS. f. Phys. 44, 26 (1927).

³⁵⁷ J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys. 43, 155, 1927.

³⁵⁸ E. v. ANGERER und A. MÜLLER, Phys. ZS. 26, 643 (1925); A. MÜLLER, Ann. d. Phys. (4) 82, 39 (1927).

³⁵⁹ J. FRANCK, H. KUHN und G. ROLLEFSON, ZS. f. Phys., 43, 155 (1927).

³⁶⁰ KONDRATJEW, ZS. f. Phys., 39, 191 (1926).

³⁶¹ Zusammenfassende Darstellung von H. SPONER, Ergebnisse der exakten Natw., 6, S. 75.

³⁶² G. CIAMICIAN und P. SILBER, Chem. Ber. 34, 2040 (1901).

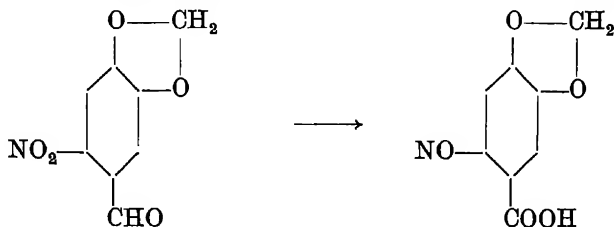
B. Organische Lichtreaktionen. Isomerisierung bei Belichtung

61. Platzwechsel im Molekül. o-Nitrobenzaldehyd wird im Sonnenlicht, auch in Glasgefäßen in o-Nitrosobenzoessäure umgelagert.³⁶²

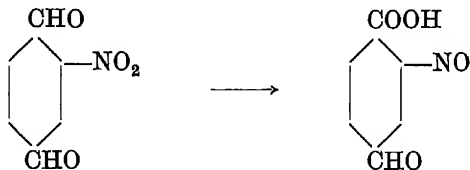


Charakteristisch ist für diese und die weiter unten besprochenen Reaktionen die Wanderung des Sauerstoffes. Die Umlagerung tritt im festen Zustand und in Benzol-, Äther- und Acetonlösungen ein. (Die m- und p-Verbindungen bleiben fast unverändert, es entstehen nicht die entsprechenden Nitrososäuren.) In methyl- und athylalkoholischer Lösung entsteht der o-Nitrosobenzoäureester.³⁶³ Quantitative Untersuchungen über den Verlauf der Umlagerung in Acetonlösung stellte WEIGERT mit seinen Mitarbeitern³⁶⁴ an. Wirksam ist gelbgrünes und blauviolett Licht.³⁶⁵

Ähnlich entstehen aus o-, p-Dinitrobenzaldehyd die o-Nitroso-p-Nitrosobenzoäure,³⁶⁶ aus Trinitrobenzaldehyd die 2,6-Dinitro-2-Nitrosobenzoäure,³⁶⁷ aus p-Chlor-o-Nitrobenzaldehyd die p-Chlor-o-Nitrosobenzoäure,³⁶⁸ aus p-Brom-o-Nitrobenzaldehyd die p-Brom-o-Nitrosobenzoäure (in alkoholischer Lösung deren Athylester)³⁶⁹ Aus o-Nitropiperonal entsteht die o-Nitrosopiperonylsäure.³⁷⁰



Der o-Nitroterephthalaldehyd ist besonders lichtempfindlich und geht in o-Nitrosoterephthalaldehydsäure über.³⁷¹



Nach SACHS und HILPERT³⁷² gilt die Regel, daß alle aromatischen Verbindungen, die eine Nitrogruppe in o-Stellung zu einer CH-Gruppe tragen, licht-

³⁶³ Vgl. hierzu E. BAMBERGER und F. ELGER, Liebigs Ann. 371, 319 (1910)

³⁶⁴ F. WEIGERT und KUMMERER Ber. 46, 1207 (1913) F. WEIGERT und L. BRODMANN, ZS. f. phys. Chem. 120.

³⁶⁵ G. CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5) 11, I, 277

³⁶⁶ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Chem. Ber. 35, 1922 (1902)

³⁶⁷ S. SACHS und EVERDING, Chem. Ber. 36, 962 (1903)

³⁶⁸ F. SACHS und R. KEMPF, Chem. Ber. 36, 3302 (1903)

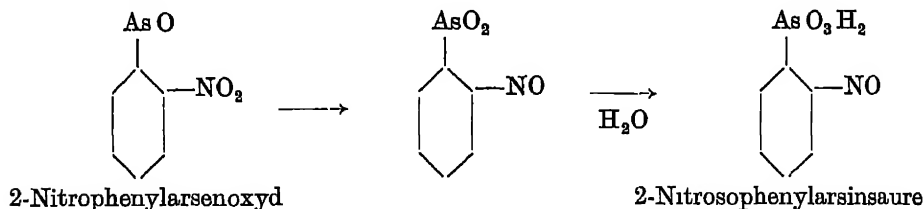
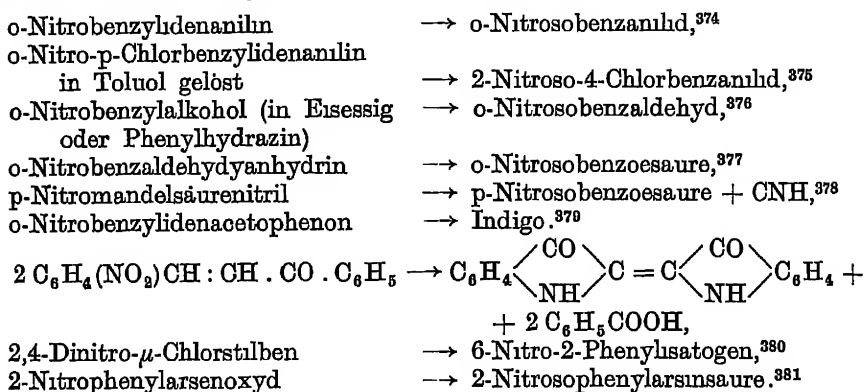
³⁶⁹ F. SACHS und SICHEL, Chem. Ber. 37, 1870 (1904)

³⁷⁰ G. CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5), 11, I, 277 (1902)

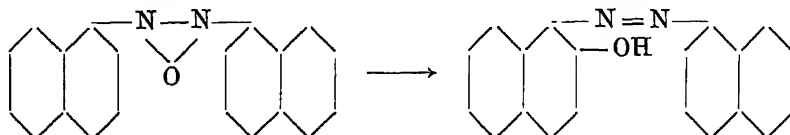
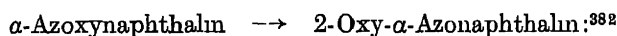
³⁷¹ H. SUIDA, Jahrb. f. prakt. Chem. 84, 829 (1911).

³⁷² F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

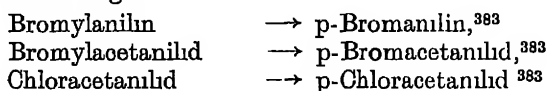
empfindlich sind. o-Nitrozimtaldehyd bildet nach CIAMICIAN und SILBER³⁷³ eine Ausnahme. Weitere Beispiele für Umwandlungen sind:



Wie bei den bisher genannten Verbindungen ist auch bei den Umlagerungen der Azoxyverbindungen die Wanderung des Sauerstoffes charakteristisch. So z. B.



Andere Umwandlungen.



³⁷³ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Rend. d. Linc. (5), 11, I, 277 (1902)

³⁷⁴ F. SACHS und R. KEMPF, Chem. Ber. 35, 2715 (1902)

³⁷⁵ F. SACHS und SICHEL, Chem. Ber. 37, 1870 (1904).

³⁷⁶ F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904)

³⁷⁷ F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

³⁷⁸ G. HELLER, Chem. Ber. 46, 280 (1913).

³⁷⁹ ENGLER und DORANT, Chem. Ber. 28, 2497 (1895).

³⁸⁰ P. PFEIFFER, Chem. Ber. 45 1819 (1912) P. PFEIFFER und KRAMER, Chem. Ber. 46, 3662 (1913).

³⁸¹ KARRER, Chem. Ber. 47, 1784 (1914).

³⁸² O. BAUDISCH und R. FÜRST, Chem. Ber. 45, 3426 (1912) Vgl. auch O. BAUDISCH, Chem. Ztg. 35, 1141 (1911)

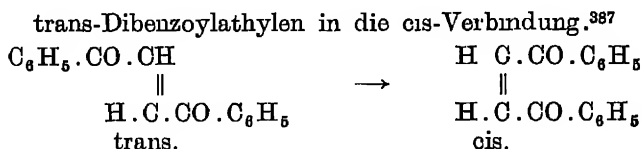
³⁸³ DHAR, Chem. Zentralbl. 1922, I, 114

Im Sonnenlicht und zerstreuten Tageslicht (wirksam ist besonders das langwellige Ultraviolett) verfärbten sich die Lösungen der Leukoverbindungen von p-Rosanilin, Kristallviolett, Viktoriablau, Malachitgrün, Brillantgrün und der Karbinolbasen aus Kristallviolett und Malachitgrün in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Es handelt sich dabei um ein umgekehrtes photochemisches Gleichgewicht.³⁸⁴

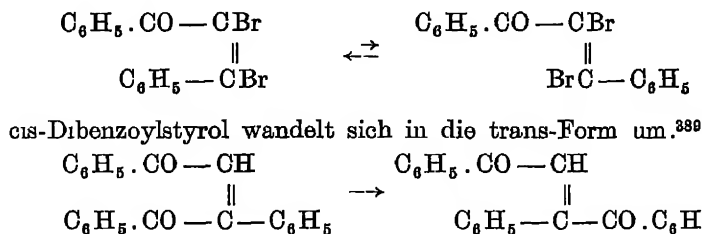
62. Konfigurationsänderungen. Hierher gehörende Änderungen sind bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Oximen und Diazoniumverbindungen beobachtet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die stabilen hochschmelzenden α -Formen einer Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe können nach STOERMER^{385 386} in die niedriger schmelzenden labilen β -Formen durch ultraviolettes Licht umgewandelt werden. Es seien hier die Umwandlungen der stabilen (α)-Formen diaryl-substituierter Brom- und Chloräthylene in die entsprechenden β -Formen erwähnt, die z. B. in alkoholischer oder ätherischer Lösung bei mehrtagiger Uviolbestrahlung eintreten.

Ungesättigte Ketone. Quantitativ wandelt sich im Sonnenlicht um



Unter denselben Bedingungen wandeln sich die beiden Dibrombenzoylphenylacetylene ineinander um:³⁸⁸



Ähnliche Umwandlungen fanden STOBBE und WILSON bei den Nitrobenzaldehyd- und Nitrobenzoximen.³⁹⁰ Bei dem m- und dem p-Nitroderivat entstanden sogar je drei verschiedene Isomere, welche sich durch die üblichen stereochemischen Formelbilder nicht darstellen lassen.

Ungesättigte Säuren. Am bekanntesten und besten untersucht ist die Umwandlung der Maleinsäure in die Fumarsäure, die sowohl in festem, wie in

³⁸⁴ J. LIFSCHITZ und CH. L. JOFFÉ, ZS. f. phys. Chem. 97, 426 (1921).

³⁸⁵ R. STOERMER, Chem. Ber. 42, 4871 (1909).

³⁸⁶ R. STOERMER und SIMON, Chem. Ber. 37, 4165 (1904); LIEBIGS Ann. 342, 6 (1905); R. STOERMER und SIMON, LIEBIGS Ann. 342, 11 (1906).

³⁸⁷ C. PAAL und SCHULTZE, Chem. Ber. 33, 3795 (1900), Chem. Ber. 35, 168 (1902), vgl. auch STOERMER und SIMON, LIEBIGS Ann. 342, 13 (1905); STOERMER, Chem. Ber. 42, 4866 (1909).

³⁸⁸ CH. DUFRAISSE, C. r. 158, 1691 (1914).

³⁸⁹ OLIVERI-MANDALÀ, Gaz. chim. ital. 45, II, 138 (1913).

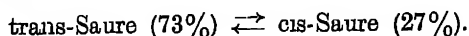
³⁹⁰ STOBBE und WILSON, LIEBIGS Ann. 374, 237 (1910).

gelostem Zustand vor sich geht.³⁹¹ WISLICENUS fand die Sensibilisierung dieser Umwandlung durch Brom.³⁹² Im Uviollicht findet der umgekehrte Vorgang statt.³⁹³ (Über Prüfung des Äquivalentgesetzes s. S. 76.) Auch Bromfumarsäure, in Alkohol gelöst, geht im Uviollicht in Brommaleinsäure über.³⁹⁴

Andere Umwandlungen.

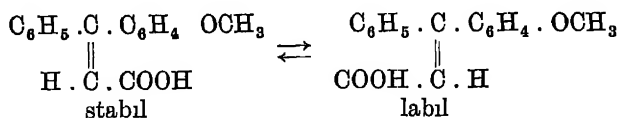
Im Quarzultraviolett werden Crotonsäure und ihr Amid in die labilen Formen umgewandelt.³⁹⁵ Im Uviollicht wandelt sich das labile Isocrotonsäureamid beim Versetzen seiner benzolischen Lösung mit einer Spur Jod in das stabile Amid um.³⁹⁶ Aus Angelicasäure entsteht die Tiglinsäure,³⁹⁷ aus dem Dibromadditionsprodukt der Angelicasäure das Dibromid der Tiglinsäure,³⁹⁸ aus Allofurfuracrylsäure die Furfuracrylsäure.³⁹⁹

Naher untersucht ist die trans-cis-Umwandlung der Zimtsäure. Bei Bestrahlung mit Wellenlängen von 330 bis 270 μ erhält man in Lösungen einen stationären Zustand⁴⁰⁰



Aus trans-Zimtsäure in Benzol gelöst, entsteht die labile Form der Isozimtsäure.⁴⁰¹ Feste trans-Zimtsäure gibt unter Polymerisation α -Truxillsäure.

Allozimtsäure in Benzol wandelt sich im Ultraviolett in gewöhnliche Zimtsäure⁴⁰² um, benzolische Phenylisocrotonsäure in die Alloform,⁴⁰³ die stabile o-Anisylzimtsäure in die labile Form⁴⁰⁴ (in benzolischer oder wässriger Natriumsalzlösung):



Der umgekehrte Vorgang findet bei Gegenwart von Brom im Sonnenlicht statt,⁴⁰⁵ ähnlich wird die labile Cinnamylidenessigsäure im Sonnenlicht bei Gegenwart von Jod umgewandelt.⁴⁰⁶

Im Uviollicht wandeln sich um:

Die o-Chlor- und die o-Methoxy-Zimtsäure und die Piperonylacrylsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Brom⁴⁰⁷ in die Alloformen, ebenso die β -Methyl-, Äthyl-, Propyl-, sowie die p- β -Dimethyl- und die p-Methylzimtsäure.⁴⁰⁸

³⁹¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

³⁹² J. WISLICENUS, Chem. Ber. 29, 1080 (1897)

³⁹³ R. STOERMER, Chem. Ber. 42, 4870 (1909)

³⁹⁴ R. STOERMER, Chem. Ber. 44, 661 (1911)

³⁹⁵ STOERMER und E. ROBERT, Chem. Ber. 55, 1033 (1922)

³⁹⁶ STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1790 (1914).

³⁹⁷ C. LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1443 (1896).

³⁹⁸ J. WISLICENUS, LIEBIGS Ann. 272, 55 (1892)

³⁹⁹ ROLOFF, ZS f. phys. Chem. 26, 337 (1898).

⁴⁰⁰ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4865 (1909), 44, 667 (1911), 47, 1806 (1914).

⁴⁰¹ STOERMER, Chem. Ber. 44, 4869 (1911)

⁴⁰² STOERMER, Chem. Ber. 42, 4870 (1909)

⁴⁰³ STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1793 (1914)

⁴⁰⁴ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4868 (1909)

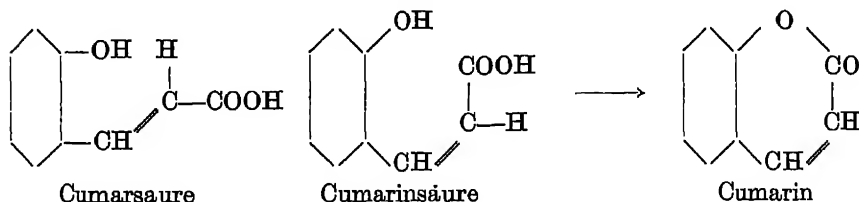
⁴⁰⁵ STOERMER und FRIEDERICH, Chem. Ber. 41, 326 (1908)

⁴⁰⁶ C. LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1446 (1896)

⁴⁰⁷ STOERMER, Chem. Ber. 44, 639, 659 (1911).

⁴⁰⁸ STOERMER, GRIMM und LAAGE, Chem. Ber. 50, 959 (1917).

Analoge Umwandlungen wie bei den Zimtsäuren findet man bei den Cumar- und Cumarinsäuren. Auch hier tritt ein stationärer Zustand ein, der bei Uviolbelichtung bei 75% der labilen Form liegt.⁴⁰⁹ Cumarsäure⁴¹⁰ und auch ihr Methyl-ester⁴¹¹ geben in benzolischer und methylalkoholischer Lösung 75% Cumarin (wahrscheinlich auf dem Wege über Cumarinsäure):



Vollständig (100%) oder nahezu vollständig verlaufen die Umwandlungen:

Acetyl-o-Cumarsäure → labile Acetylcumarinsäure (100%),⁴¹²
 Äthylcumarsäure (alkohol. Lsg.) → Äthylcumarinsäure (fast 100%),⁴¹³
 Propylcumarsäure → Propylcumarinsäure (80%)⁴¹³

Ähnlich verhalten sich die Amide, sowie die Benzoyl- und die o-Nitro-cumarsäure⁴¹³

Oxime. Bei Belichtung gehen oft die labilen Formen der Oxime in die stabilen über, z B

anti-Nitrobenzaldoxim → syn-Derivat (sowohl o-, wie m- und p-Verbindung),⁴¹⁴

die hochschmelzende α-Form } → niedrigschmelzende Form (40%),⁴¹⁵
 des Toluylphenylketoxim }
 stabiles Anisylphenyl-Ketoxim → labiles Derivat.⁴¹⁵

Diazokörper syn-Cyanur des Tribromdiazobenzols, in trockenem Benzol belichtet, gibt das anti-Cyanur⁴¹⁶

Ungesättigte Alkohole WINDAUS und HESS³² fanden bei bestrahltem Cholesterin, das durch häufige Umkristallisation gereinigt war, antirachitische Wirkung. Nach chemischer Reinigung — Überführung in Dibromid und nachfolgende Entbromung mittels Zinkstaub — wird das Cholesterin aber durch Bestrahlung nicht mehr physiologisch aktiviert. Die antirachitische Wirkung entsteht also nicht durch Belichtung des Cholesterins, sondern eines anderen Provitamins, wahrscheinlich des Ergosterins, das dem physikalisch gereinigten Cholesterin in Spuren beigegeben war. Es ist anzunehmen, daß aus dem Ergosterin unter Polymerisation oder Isomerisierung das antirachitische Vitamin entsteht.^{417 418}

⁴⁰⁹ STOERMER, Chem Ber. 42, 4866 (1909).

⁴¹⁰ STOERMER, Chem Ber 42, 4867 (1909)

⁴¹¹ STOERMER, Chem Ber. 44, 650 (1911)

⁴¹² STOERMER, Chem Ber 44, 650 (1911)

⁴¹³ STOERMER, Chem Ber 44, 645, 651, 654 (1911)

⁴¹⁴ F. SACHS und R. KEMPF, Chem Ber. 35, 2704 (1902), GABRIEL, Chem Ber 16, 520 (1883), GOLDSCHMIDT, Chem Ber 26, 2101 (1893), CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 36, 4266 (1903)

⁴¹⁵ STOERMER, Ber. 44, 667 (1911).

⁴¹⁶ R. CIUSA, Rend d. Line (5), 15, II, 136 (1906)

⁴¹⁷ WINDAUS und HESS, Nachr d Ges.d.Wiss Gott, Math -phys Klasse 1926, S 175.

⁴¹⁸ WINDAUS, LIEBIGS Ann. 460, 225, 235 (1928)

63. Polymerisation. Zu den photochemischen Polymerisationsvorgängen ist die wichtigste Lichtreaktion, die Assimilation der Pflanzen zu rechnen. Wie bei den photochemischen Prozessen, die unter Änderung der Konfiguration verlaufen (Ziffer 62), treten auch Polymerisationen nur bei ungesättigten Verbindungen auf. Erfolgt im Licht gleichzeitig Isomerisierung und Polymerisierung, so wird die Zahl der möglichen Reaktionsprodukte stark vergrößert: die beiden Isomere können sich gegenseitig binden oder auch wechselseitig. Bemerkenswert ist das verschiedene Verhalten eines Stoffes, wenn er allein oder in Lösung, oder in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand belichtet wird.

Acetylen polymerisiert sich im Ultraviolett zu Benzol, Derivate des Acetylens zu den entsprechenden Benzolderivaten,⁴¹⁹ Äthylen gibt ein wachsartiges und ein flüssiges Produkt.⁴¹⁹

Im Sonnenlicht wandelt sich Styrol (fest oder in Benzol gelöst) in das polymere m-Styrol,⁴²⁰ dieses im Uviollicht wieder teilweise in Styrol um.

Stilben in Benzollösung gibt nach mehr als zweijähriger Bestrahlung durch die Sonne dimolekulares Stilben⁴²¹, die Polymerisation tritt in Alkohol-, Äther-, Chloroform-, Trichloräthylen- und Pyridinlösung nicht ein. Die Lage des Gleichgewichtes Stilben \rightleftharpoons Distilben ist also vom Lösungsmittel abhängig. Durch ultraviolettes Licht wandelt sich das feste Distilben teilweise in Isostilben um.⁴²¹

Im Sonnenlicht polymerisiert sich Phenylbatadien $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH : CH_2$ zu Bisphenylbutadien.⁴²²

Anthracen mit von Quarz durchgelassenem Ultraviolett belichtet gibt in Lösungen, z. B. siedendem Phenetol Dianthracen.⁴²³ Im Dunkeln geht die Reaktion zurück.

Dihydroanthracen wandelt sich im Sonnenlicht in Paranthracen unter Wasserstoffabspaltung um.⁴²⁴

Formaldehyd in wässrigen Lösungen bildet hauptsächlich Glykolaldehyd



und außerdem Ameisensäure.⁴²⁵

Benzaldehyd wandelt sich in ein Trimeres⁴²⁶ und dieses gleichzeitig in ein Isomeres um.⁴²⁷ Phenylacetaldehyd gibt bei Belichtung ein zahflussiges Polymeres,⁴²⁷ Zimtaldehyd gibt verschiedene Isomere.⁴²⁸ Zinnamylidenmalonsäure wird dimerisiert,⁴²⁹ ebenso β -Methylcumarsäure.⁴³⁰

⁴¹⁹ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C r. 155, 207 (1912)

⁴²⁰ SIMON, LIEBIGS Ann. 31, 287 (1839); J. BLYTH und A. W. HOFMANN, LIEBIGS Ann. 33, 289 (1845); KRAKAU, Chem. Ber. 11, 1260 (1878), LEMOINE, C r. 125, 530 (1879); H. STOBBE und POSNJAK, LIEBIGS Ann. 371, 259 (1910), H. STOBBE, Chem. Ber. 47, 2701, (1914)

⁴²¹ STOERMER, Chem. Ber. 42, 4871 (1919)

⁴²² H. STOBBE und F. REUSS, Chem. Ber. 45, 3496 (1912).

⁴²³ LUTHER und WEIGERT, ZS f. phys. Chem. 51, 297 (1903), 53, 395 (1905); BYCK, ZS f. phys. Chem. 62, 454 (1914)

⁴²⁴ H. MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 241 (1918).

⁴²⁵ PRZIBRAM und FRANKE, Chem. Ber. 44, 1035 (1911).

⁴²⁶ CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5), 18, I, 216 (1909).

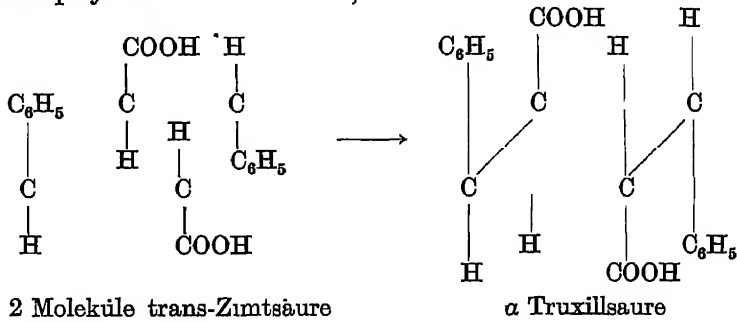
⁴²⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

⁴²⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

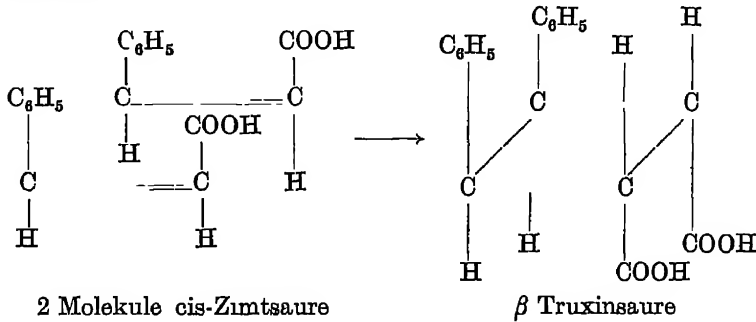
⁴²⁹ LIEBERMANN, Chem. Ber. 28, 1440 (1895), C. N. RIJBER, Chem. Ber. 35, 2411 (1902); H. STOBBE, Chem. Ber. 45, 3397 (1912)

⁴³⁰ J. BERTRAM und R. KURSTEN, Jahrb. f. prakt. Chem. 51, 322 (1895).

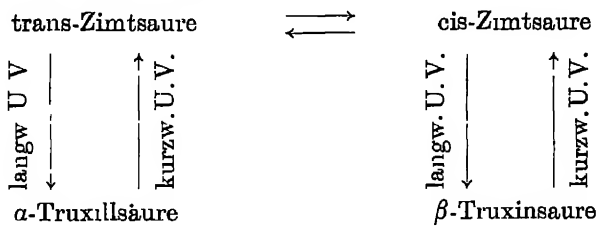
Besonders interessant und gut untersucht sind die Polymerisationen der Zimtsäuren. Zimtsäure wird im flüssigen Zustand und in Lösung bei Belichtung nur isomerisiert, im festen Zustand isomerisiert und polymerisiert. Hier werden nur die Erscheinungen im festen Zustand besprochen. Es gibt vier Formen der festen Zimtsäure, die *trans*-Saure (S. P. 133⁹⁰) und drei *cis*-Formen (S. P. 42⁹⁰, 58⁹⁰, 68⁹⁰). Die feste *trans*-Zimtsäure wird im langwelligen Ultraviolett zu α -Truxillsäure polymerisiert:^{430 431}



Dagegen entsteht aus der festen *cis*-Zimtsäure im langwelligen Ultraviolett die β -Truxinsäure:



Die stereoisomeren festen Monomere werden im Licht wechselseitig isomerisiert, die Dimeren durch kurzwelliges Ultraviolett depolymerisiert, so daß man die Vorgänge durch das Schema

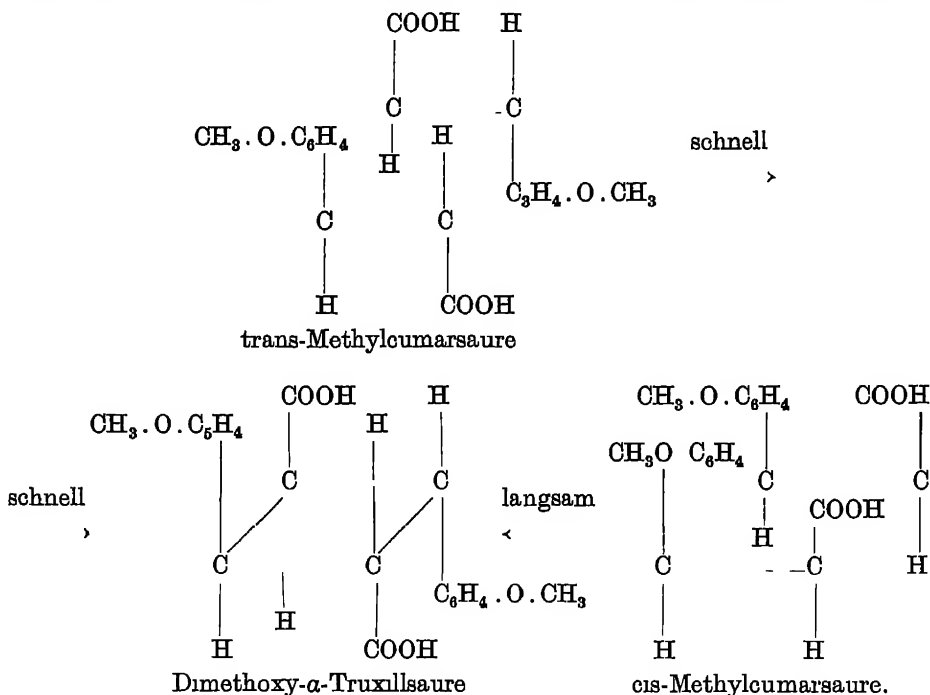


darstellen kann. (Eingehende Besprechung der Dimerisierung der Zimtsäure, vgl. F. BACHÉR: Chem. Reaktionen organ. Körper im ultrav. Licht, S. 1826ff, ABDERHALDENS Hdb. d. biolog. Arbeitsmethoden.)

⁴³¹ C. N. RILBER, Chem. Ber. 35, 2908 (1902); CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 35, 4128 (1902); STOERMER und SCHOLTZ, Chem. Ber. 54, 85 (1921); DE JONG, Kon. ak. Wet. 26, 548 (1917), STOBBE und STEINBERGER, Chem. Ber. 55, 2229 (1922).

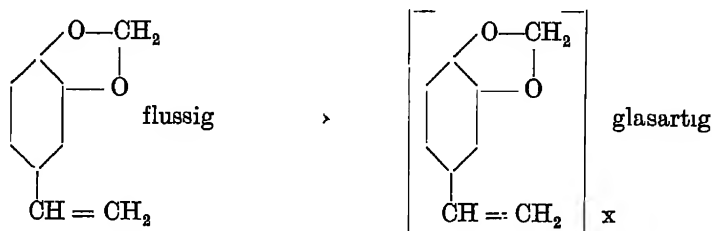
Feste Cumarsäure wird im Ultraviolett (bis $270\ \mu\mu$ zu 80%, bis $180\ \mu\mu$ zu 60%) in Biscumarsäure dimerisiert, diese selbst wird unter denselben Bedingungen zu 20% bzw 40% depolymerisiert.

Die cis- und die trans-Methylcumarsäure werden im Licht zu derselben Dimethoxy-Truxillsäure dimerisiert,⁴³² aber mit verschiedener Geschwindigkeit:



Dies legt den Gedanken nahe, daß aus der cis-Säure zuerst die trans-Form entsteht und diese dann in entgegengesetzter Stellung je zweier Molekeln zur Dimethoxy- α -Truxillsäure polymersiert. Es besteht also ein Unterschied gegenüber der Polymerisation der trans- und cis-Zimtsäuren. Eine größere Anzahl ähnlicher Polymerisationen fand A. STOBBE.⁴³³

Von Interesse ist noch die im Sonnenlicht eintretende Umwandlung des eine farblose Flüssigkeit bildenden m-, p-Methylenlendioxystyrol in ein Polymeres von fester farbloser glasiger Beschaffenheit⁴³⁴

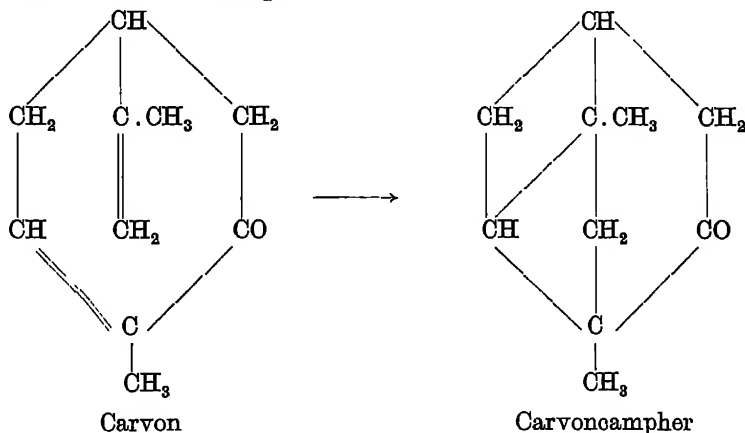


⁴³² H. STOBBE, Vortrag auf d 87 Naturforsch.-Vers zu Leipzig 1922 Referat: Chem. Ztg 121, 915 (1922).

⁴³³ H. STOBBE, Chem. Ber 45, 3401 (1912)

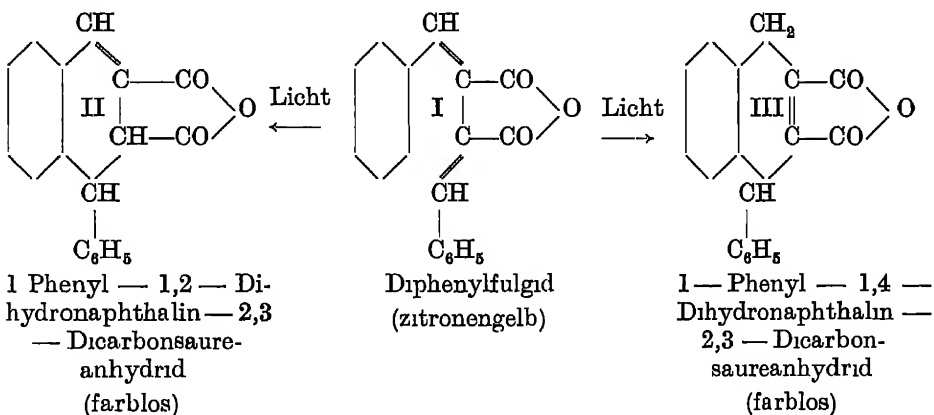
⁴³⁴ Vgl HOUBEN-WEYL, Die Meth d. org Chemie, Bd. 2, S 1032

64. Intramolekulare Aneinanderlagerung. Hierher gehört die photochemische, im Sonnenlicht stattfindende Umwandlung von in wäßrigem Alkohol gelöstem Carvon in Carvoncampher.⁴³⁵



die durch intramolekulare Aneinanderlagerung zweier ungesättigter Gruppen erfolgt.

H. STOBBE⁴³⁶ beobachtete bei den Fulgiden viele photochemische kernsynthetische Prozesse, die unter Ringschluß und Verschwinden nur einer Doppelbindung verlaufen. Dabei entstehen Dihydronaphthalinderivate. Es kommen drei Fulgidreaktionen in Frage: 1. Stereoisomerisierung des Fulgids zum Allofulgid, 2. Bildung eines Strukturisomeren des Allofulgids, 3. Oxydation des Strukturisomeren zu einem isomeren Anhydrid. Von diesen ist die zweite eine ausgesprochene Lichtreaktion,⁴³⁷ sie verläuft beim gelben Diphenylfulgid I zu zwei farblosen Isomeren II und III:

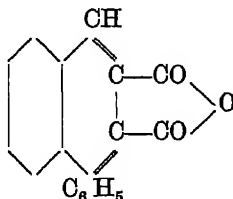


⁴³⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 41, 1931 (1908). SERNAGIOTTO, Gaz. chim. ital. 48, I, 52 (1918).

⁴³⁶ Nach STOBBE bezeichnet man als Fulgide die Anhydride der Butadien $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH}$ $\beta - \gamma$ — Dicarbonsauren $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{COOH}$, diese nennt STOBBE Fulgensäuren.

⁴³⁷ H. STOBBE, ZS. f. Elektrochem. 482 (1908), vgl. HOUBEN-WEYL, I. c., Bd. 2, S. 1033.

Aus II und III entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff das stabile 1-Phenyl-naphthalin-, 2,3-Dicarbon-säureanhydrid.



65. Depolymerisation. Seltener sind durch Licht bewirkte Depolymerisationen. Erwähnt wurden schon die Depolymerisationen der α -Truxill-säure⁴³⁸ Polyterpene werden in die einfachen Terpene gespalten. Aus in Uviolglasröhrchen eingeschlossenem Metastyrol (Benzollösung) entsteht etwas Styrol.⁴³⁹

C. Organische Lichtreaktionen. Spaltungen und Zersetzungen bei Belichtung

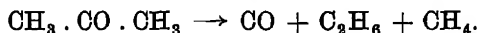
Bisher ist nur ein Fall der Ionisierung eines organischen Stoffes unter dem Einfluß von Licht bekannt und näher untersucht worden: In Hexan gelöstes Anthracen wird bei Bestrahlung mit Ultraviolett elektrisch leitend.⁴⁴⁰ Viel größer ist die Zahl der Verbindungen, die durch das Licht chemisch zerlegt werden.

Zinkdiäthyl $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ wird im Quarzlampe-nlicht in wenigen Minuten in metallisches Zink und Äthan zerlegt. Anscheinend tritt dabei noch eine wasserstoffärmere Verbindung auf, die sich mit unzersetztem Zinkäthyl vereinigt.⁴⁴¹

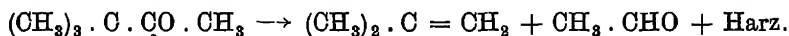
Formamid HCONH_2 zerfällt im Sonnenlicht in $\text{CO} + \text{NH}_3$.⁴⁴¹

Das mittlere U.-V. bewirkt umgekehrt die Vereinigung von CO und NH_3 .

Die Ketone erleiden außer photohydrolytischer Spaltung (s. w. u.) auch direkten Zerfall. So wird Aceton in wenigen Minuten in CO , Äthan und Methan zerlegt.³



Diäthylketon zerfällt in CO , Butan und CH_4 (im U.-V.), Pinakolin im Sonnenlicht in Butylen (?) Acetaldehyd und ein Harz.⁴⁴²



Die übrigen Photolysen kann man nach J. HOUBEN in folgende Untergruppen ordnen: 1. Desoxydationen, 2. Dehydrierungen und 3. Photohydrolysen, je nachdem die Photolyse in einer Abgabe von Sauerstoff (event. an einen oxydierbaren Körper), Abgabe von Wasserstoff oder aber einer Zersetzung unter Mitwirkung des Wassers besteht.

⁴³⁸ STOERMER und FOERSTNER, Chem. Ber. 52, 263 (1919).

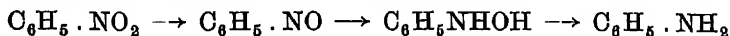
⁴³⁹ H. STOBBE, Chem. Ber. 47, 2702 (1904).

⁴⁴⁰ M. VOLMER, ZS. f. wiss. Phot. 16, 186, 1917.

⁴⁴¹ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 155, 207.

⁴⁴² BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 151, 478

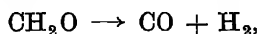
66. Desoxydationen. Methyl- und Äthylnitrit,⁴⁴³ Methylnitrat⁴⁴³ und vielleicht auch Äthylnitrat⁴⁴⁴ geben bei Belichtung Sauerstoff ab, ebenso Ammonium-tetroxalat⁴⁴⁵ und Amylnitrit,⁴⁴⁶ das letztere bildet dabei gleichzeitig Wasser. Nitrobenzol verwandelt sich bei langer Sonnenbestrahlung in Anilin, wenig tertiäre Base und Chinaldin.⁴⁴⁷ Bei Gegenwart verschiedener Alkohole der Fettreihe erhält man basische Substanzen.⁴⁴⁸ Gemische von Nitrobenzol und Benzaldehyd geben bei Belichtung, wahrscheinlich auf dem Wege



Azoxy- und Oxyazobenzol, Dibenzoylphenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)$ O CO \cdot C_6H_5 und Benzanilid,⁴⁴⁹ Qualitativ verhalten sich die drei Nitrotoluole ähnlich.⁴⁵⁰

67. Dehydrierungen. Methan und die höheren Kohlenwasserstoffe werden im ultravioletten Licht gar nicht oder nur sehr wenig verändert.⁴⁵¹ Die reinen Alkohole werden nicht dehydriert; erst wenn ein oxydierender Körper zugegen ist, entsteht das entsprechende Aldehyd, bzw. bei sekundären Alkoholen das Keton (s. unter „Oxydationen im Licht“).

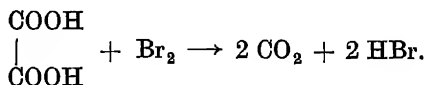
Formaldehyd wird im Sonnenlicht in CO und Wasserstoff gespalten.



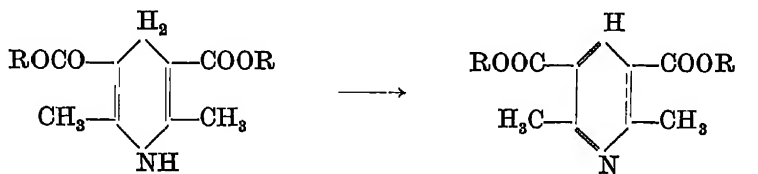
und zwar sowohl in reinem wie in gelostem Zustand. Im Ultraviolett werden umgekehrt Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Formaldehyd vereinigt.

Aldehyde mit Alkoholen zusammen belichtet wirken dehydrierend, und ähnlich verhalten sich die Ketone

Säuren werden nur in besonderen Fällen dehydriert, so z. B. wird die Oxalsäure bei Gegenwart von Brom zersetzt:



Direkte Dehydrierung erleidet der Dihydrolutidindicarbonsäureester (sowohl im reinen Zustand wie in Benzollösung):⁴⁵²



Dihydrolutidindicarbonsäureester

Lutidindicarbonsäureester.

⁴⁴³ BAUDISCH, Chem. Ber. 45, 1771 (1912).

⁴⁴⁴ SENEBIER, Die chemischen Wirkungen des Lichtes (deutsche Ausgabe 1785).

⁴⁴⁵ H. SANDQUIST und E. MOHLIN, Chem. Ber. 53, 171 (1920)

⁴⁴⁶ TYNDALL, Jahresberichte d. Chem. 1868, 108

⁴⁴⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 39, 4343 (1906).

⁴⁴⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 38, 3813 (1905)

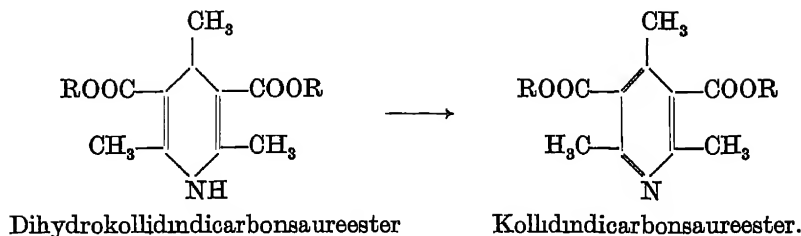
⁴⁴⁹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 38, 1176 (1905).

⁴⁵⁰ CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. (5), 11, I, 277.

⁴⁵¹ BERTHELOT und GAUDECHON, C. r. 156, 1243 (1913)

⁴⁵² H. MEYER und A. HOFMANN, Monatsh. f. Chem. 39, 107

Ähnlich ist die Dehydrierung⁴⁵³

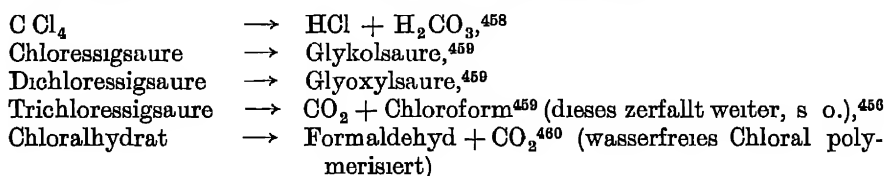


Beim Belichten des Dihydroesters mit Benzophenon wird der Ester ebenfalls dehydriert, dabei geht das Benzophenon in Benzpinakon über.⁴⁵⁴

Vanillin, in Alkohol gelöst (auch in anderen Lösungsmitteln), gibt im blau-violetten Licht Dihydrovanillin, rotes Licht ist unwirksam.⁴⁵⁵

68. Photohydrolysen. Da Wasser auch im Dunkeln verseifend wirkt, sind die hier in Betracht kommenden Prozesse als katalytische Lichtreaktionen anzusehen: das Licht bewirkt eine Beschleunigung der Hydrolyse.

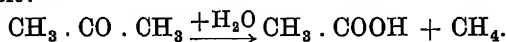
Unter den halogenhaltigen Verbindungen sind die Jodverbindungen am leichtesten im Licht zu hydrolysieren, weniger gut die Brom- und Chlorverbindungen. Im Quarzlicht wird Äthylbromid bei Gegenwart von Wasser und Eisenchlorid zu Alkohol und Bromwasserstoff verseift.⁴⁵⁶ Chloroform gibt mit Alkohol oder Wasser Ameisensäure, die dann photochemisch weiter zerfällt,⁴⁵⁸ dagegen entsteht aus Chloroform bei Anwesenheit von Sauerstoff Phosgen.⁴⁵⁷ Andere Photohydrolysen aliphatischer Halogenverbindungen sind



Photohydrolysen aromatischer Halogenverbindungen.

Brombenzol wird im Ultraviolett bei Anwesenheit von Eisenchlorid und Wasser zu Phenol und Bromwasserstoff hydrolysiert, Chlorbenzol bleibt unverändert,⁴⁶¹ aus Benzylchlorid entsteht Benzylalkohol und Salzsäure.⁴⁶¹

Zu den photolytischen Spaltungen halogenfreier Verbindungen ist die Spaltung des Acetons in Essigsäure und Methan bei Bestrahlung mit U.-V. zu rechnen, die deshalb bemerkenswert ist, weil es sich nicht um eine gewöhnliche Verseifung handelt.⁴⁶²



⁴⁵³ CIAMICIAN und SILBER, vgl J PLOTNIKOW, Lehrb. d. Photochem. S 363

⁴⁵⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 44, 1558 (1911)

⁴⁵⁵ CIAMICIAN und SILBER, C r 1902, II, 1088. E PUXEDDU, C. r. 1912, I, 724.

⁴⁵⁶ A BENRATH, Lieb. Ann 382, 222 (1911).

⁴⁵⁷ SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl 43, 218 (1906).

⁴⁵⁸ A. BENRATH, Lieb Ann. 382, 222 (1911).

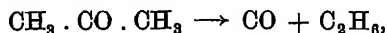
⁴⁵⁹ H. EULER und H CASSEL, Ark. f. K 4, 1 (1913); ZS f phys. Chem 84, 371 (1913).

⁴⁶⁰ A. BENRATH, Lieb Ann. 382, 222 (1911).

⁴⁶¹ H. EULER und H CASSEL, ZS. f phys. Chem 84, 371 (1913).

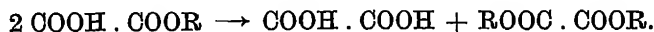
⁴⁶² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

Diese Zersetzung tritt nur im geschlossenen Rohr ein. Bei Anwesenheit von Luft entsteht Essigsäure und Ameisensäure.⁴⁶² Bei Ultraviolettbestrahlung im geschlossenen Rohr läuft neben der Zersetzung in Essigsäure und Methan eine Spaltung in Äthan und Kohlenoxyd:⁴⁶³



doch tritt dieser Vorgang bei reinem, wasserfreiem Aceton im Sonnenlicht nicht ein.⁴⁶³ Ist Eisennitrat zugegen, so wird das wässrige Aceton in Essigsäure und Kohlensäure gespalten,⁴⁶⁴ daneben tritt Formaldehyd und HCN auf.

Im Sonnenlicht leicht zersetzlich sind Äthyl-oxalsäure und Methyloxalsäure in wässriger Lösung. Es entsteht, besonders schnell bei der Methyloxalsäure, durch gleichzeitige Verseifung und Veresterung Oxalsäure und neutraler Oxalsäureester.⁴⁶⁵



Dieser Vorgang ist eine katalytische Lichtreaktion, da er auch im Dunkeln langsam erfolgt.⁴⁶⁶ In die Reaktionsgleichung geht das Wasser nicht ein und tatsächlich erleiden auch reine wasserfreie Äthyl- und Methyloxalsäure dieselbe Zersetzung.⁴⁶⁷

Ultraviolettes Licht beschleunigt die Verseifung von Essigester durch Natronlauge.⁴⁶⁷

Photohydrolysen sind auch bei den Kohlehydraten bekannt. D. BERTHELOT und H. GAUDECHON teilen die Monosen nach ihrer Lichtempfindlichkeit in vier Gruppen.⁴⁶⁸

1. Die Ketosen werden von Wellenlängen $\lambda > 300 \mu\mu$ zersetzt,
2. die Aldosen von Wellenlängen $\lambda = 300$ bis $\lambda = 250 \mu\mu$,
3. die rein alkoholischen Zuckerarten mit linearer Kette von $\lambda = 250$ bis $\lambda = 200 \mu\mu$,
4. die rein alkoholischen Zuckerarten mit geschlossener Kette durch $\lambda < 200 \mu\mu$.

In neutraler⁴⁶⁹ und saurer⁴⁷⁰ Lösung wird die Invertierung des Rohrzuckers durch ultraviolettes Licht stark beschleunigt, ebenso wird Maltose hydrolysiert.⁴⁷⁰

Bei Belichtung wässriger d-Fruktoselosungen (4 bis 10%) erhält man Kohlenoxyd, Kohlensäure und Formaldehyd.⁴⁷¹

Ultraviolette Strahlen spalten Starke, daneben treten Oxydationen auf, und es entstehen Formaldehyd, Pentosen, reduzierende Zucker, Dextrine und Substanzen mit Saurecharakter.⁴⁷²

Einige Peptone und Proteine werden in Aminosäuren, Aldehyde und Aldehydosäuren,⁴⁷³ Glyceride und Polysaccharide in wässrigen Lösungen (1 bis 5%) bei Zusatz von Uransalzen hydrolysiert.⁴⁷³

In der hydroaromatischen Reihe treten Ringsprengungen bei Photo-

⁴⁶³ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C r. 155, 207 (1912).

⁴⁶⁴ A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 86, 336 (1912).

⁴⁶⁵ DIELS und NAWIASKY, Chem. Ber. 37, 3678 (1904).

⁴⁶⁶ R. ANSCHUTZ, Lieb. Ann. 254, 6 (1889).

⁴⁶⁷ J. POUGET, Journ. Pharm. et Chim. 2, 540 (1910).

⁴⁶⁸ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C r. 155, 1153 (1912).

⁴⁶⁹ H. EULER und H. OHLSEN, Journ. chem. phys. 9, 416 (1911).

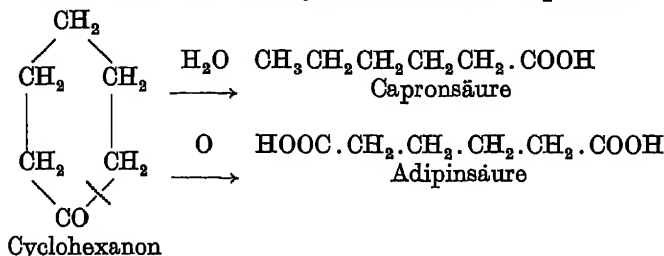
⁴⁷⁰ J. POUGET, Journ. Pharm. et Chim. 2, 540 (1910).

⁴⁷¹ H. BERRY, V. HENRI und A. RANC, C r. 151, 316 (1910).

⁴⁷² J. BIELECKI und WURMSER, C r. 154, 1429 (1912).

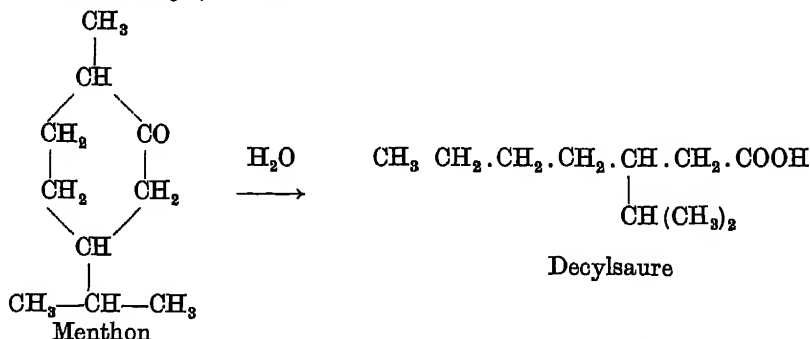
⁴⁷³ C. NEUBERG, Biochem. ZS. 13, 305 (1908). 27, 271 (1910).

hydrolysen ein. So entsteht aus dem Cyclohexanon die n-Capronsäure und Adipinsäure.⁴⁷⁴

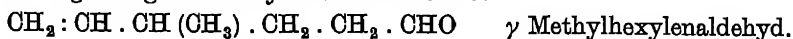


Nebenher bildet sich etwas Hexylenaldehyd.

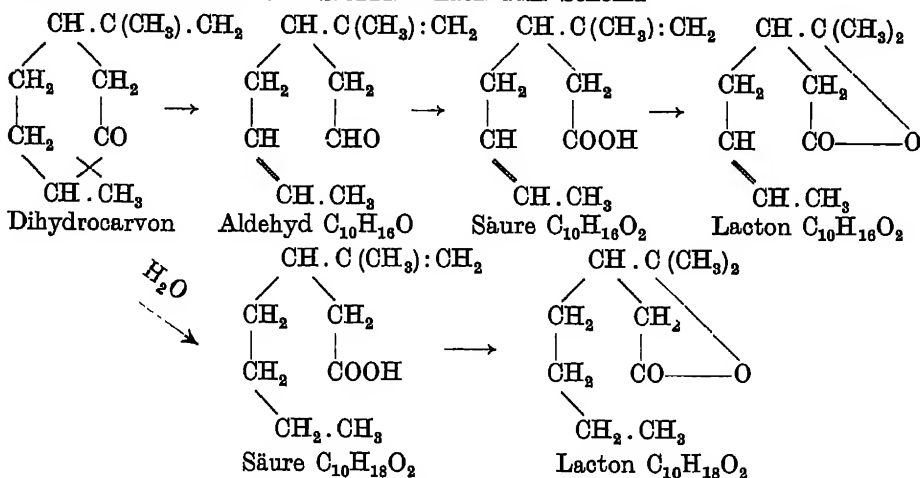
Ähnlich geht Menthon in wässrig-alkoholischer Lösung in eine Decylsäure (und einen Aldehyd) über:⁴⁷⁴



und entsprechend entsteht aus dem o-Methylcyclohexanon⁴⁷⁵ die Oenanth- und Acetylvaleriansäure, aus dem p-Methylcyclohexanon die 4-Methylcapronsäure und ein ungesättigter Aldehyd von der Formel



Die im Sonnenlicht eintretende Photohydrolyse von Dihydrocarvon verläuft nach CIAMICIAN und SILBER⁴⁷⁶ nach dem Schema

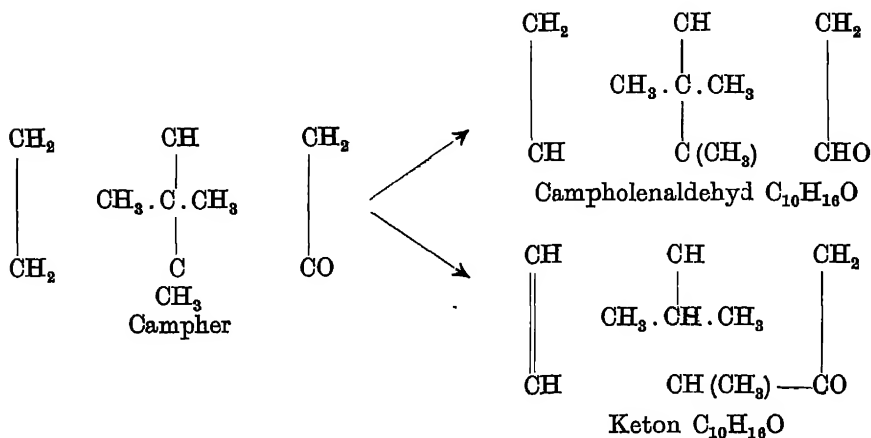


⁴⁷⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 3077 (1913).

⁴⁷⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 41, 1070 (1908).

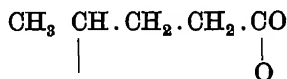
⁴⁷⁶ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 41, 1928 (1908).

Bei Belichtung von Campher in Alkohol und Wasser mit Sonnenlicht entsteht ein Öl, welches Campholenaldehyd und ein ungesättigtes Keton enthält:⁴⁷⁷



Bei Belichtung von Carvon in Alkohol-Wassergemisch entsteht ein campher-ähnliches Isomeres, der Carvoncampher ohne Photohydrolyse (s. Photoisomerisation S. 125). Aus Fenchon entsteht Kohlenoxyd, etwas Ameisensäure, ein Glykol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ und eine Flüssigkeit von terpentinarartigem Geruch.⁴⁷⁷

Wässrige Lösung von Lavulinsäure gibt bei Belichtung Propionsäure und Essigsäure, in alkoholischer Lösung erhält man dagegen γ -Valerolacton:

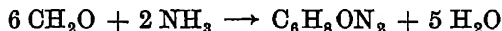


Lavulinsäure und Acetaldehyd.⁴⁷⁸

Sulfanilsäure wird zu Anilin und SO_2 photohydrolysiert.⁴⁷⁹

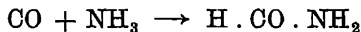
D. Organische Lichtreaktionen. Durch Belichtung bewirkte Anlagerungen (Amid- und Anilidbildungen)

Formaldehyd und Ammoniak geben, in methylalkoholischer Lösung mit Sonnenlicht bestrahlt, ein Alkaloid:



und daneben Trimethylamin, Hexamethylentetramin und andere Amine.⁴⁸⁰

Kohlenoxyd und Ammoniak werden durch Licht der Wellenlängen $\lambda = 200$ bis $\lambda = 300 \mu\mu$ zu Formamid:



vereinigt, das im Sonnenlicht wieder zerfällt⁴⁸¹

An die Doppelbindung der Crotonsäure lagern sich im Licht der Uviollampe

⁴⁷⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 43, 1340 (1910).

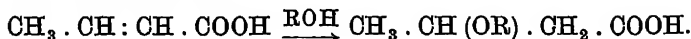
⁴⁷⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 40, 2415 (1907)

⁴⁷⁹ A. BENRATH, Lieb. Ann. 382, 22 (1911)

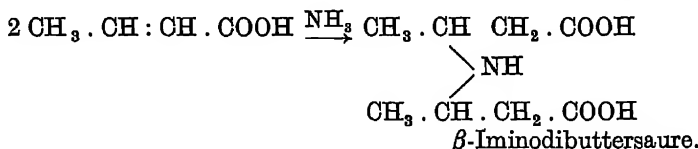
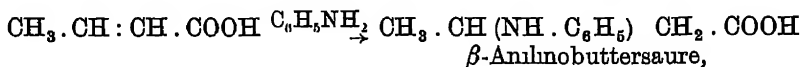
⁴⁸⁰ G. INGHILERRI, ZS. f. phys. Chem. 80, 64 (1912).

⁴⁸¹ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 155, 207.

Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol an, dabei entstehen die entsprechenden Derivate der Buttersäure.⁴⁸²



Anilin und Ammoniak verhalten sich ähnlich wie das Wasser und die Alkohole, sie bilden β -Anilinobuttersäure bzw. β -Immodibuttersäure:⁴⁸³



Anilin und Acrylsäure vereinigen sich zu β -Anilinopropionsäure,⁴⁸³ p-Toluidin und Crotonsäure zu β -p-Toluidinobuttersäure.⁴⁸³

Andere Amidbildungen

Ammoniak + Essigsäure (im Quarzlicht) \rightarrow Acetamid (5,3%),⁴⁸³

Ammoniumbenzoat in konz. ammoniakalischer Lösung \rightarrow Benzamid (wenig),⁴⁸³

Crotonsäure + Ammoniak \rightarrow Crotonsäureamid (sehr wenig).⁴⁸³

Andere Anilinbildungen im Quarzlampenlichte.

Essigsäure + Anilin \rightarrow Acetanilid (fast quantitativ),⁴⁸³

Propionsäure + Anilin \rightarrow Propionsäureanilid ($\frac{2}{3}$ der theor. Menge),⁴⁸³

Benzoesäure + Anilin \rightarrow Benzanilid.⁴⁸³

E. Organische Lichtreaktionen, Photooxydationen

Chloroform, Bromoform und Jodoform werden durch Licht bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydiert. Dies ist besonders wegen der Verwendung des Chloroforms bei Narkosen von Wichtigkeit, da bei der Oxydation das giftige Phosgen entsteht.⁴⁸⁴ Am Sonnenlicht zersetzt sich siedendes Bromoform in Brom, Bromwasserstoff, Kohlenstofftetrabromid, Wasser und Kohlenoxyd.⁴⁸⁵ Festes Jodoform wird durch das Licht nur langsam zersetzt, schneller in Lösung unter Jodausscheidung.⁴⁸⁶ Beim Belichten von Äthylbromid wird Brom frei,⁴⁸⁷ in Gegenwart von Wasser tritt Photohydrolyse ein (s. S. 128). Alkyljodide werden unter Jodabscheidung oxydiert, und zwar sowohl die reinen wie die in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Jodide. Wirksam ist nur ultraviolettes Licht. Alkoholische Lösungen zersetzen sich auch im Dunkeln, aber langsamer als im Licht. Während Methyl-,⁴⁸⁷ Äthyl-⁴⁸⁸ und Propyljodid⁴⁸⁷ gleich empfindlich sind, ist

⁴⁸² STOERMER und STOCKMANN, Chem. Ber. 47, 1786 (1914).

⁴⁸³ STOERMER und ROBERT, Chem. Ber. 55, 1030 (1922).

⁴⁸⁴ SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 43, 218 (1906); ALLEIN, Phot. Arch. 1896, 348; DOTT, Phot. Arch. 1896, 348, A BENRATH, Chem. Zentralbl. 1911, II, 584.

⁴⁸⁵ SCHOORL und VAN DER BERG, Pharm. Weekbl. 42, 297 (1905); 43, 342 (1906).

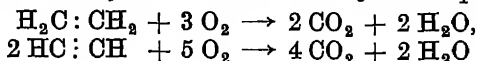
⁴⁸⁶ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 75, 337, 385 (1910); 76, 743 (1911); JOWISSEN, Chem. Weekbl. 2, 799 (1905).

⁴⁸⁷ H. STOBBE und P. SCHMITT, ZS. f. wiss. Phot. 20, 57 (1920).

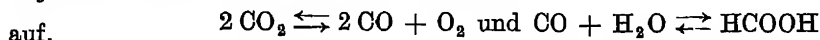
⁴⁸⁸ SAKURAY, Journ. Chem. Soc. London 39, 485 (1911).

das sekundäre Isopropyljodid^{487 489} zersetzlicher als die primären Jodide. Unbeständig ist auch Allyljodid⁴⁸⁹ im Licht, ebenso Tetrachlormethan, Perchloräthan, Äthylenchlorid und Äthylenbromid.⁴⁹⁰

Äthylen⁴⁹¹ und Acetylen⁴⁹¹ werden im Quarzlampe Licht im Sinne der Gleichungen



oxydiert. Dabei treten die Nebenreaktionen

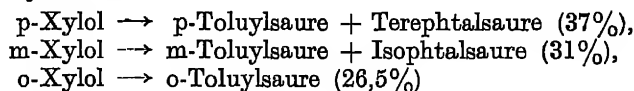


Benzol gibt durch Photooxydation mit Ozon Oxalsäure, mit Wasserstoff-superoxyd Oxalsäure und Phenol.⁴⁹²

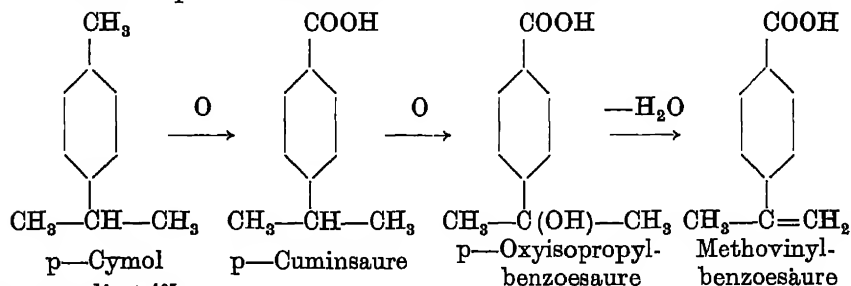
Bei Anwesenheit von etwas Wasser wird Toluol zu Benzoesäure (12%) und (wenig) Benzaldehyd oxydiert.⁴⁹³

Benzol wird mit Sauerstoff im Licht nicht oxydiert, im Gegensatz zu den Benzolhomologen.⁴⁹⁴ Aus diesen entstehen Kohlenwasserstoffperoxyde, die Oxydierbarkeit wächst mit der Anzahl der Methylgruppen. Xylol, besonders p-Xylol lagert, verglichen mit Toluol, eine vielfache Menge Sauerstoff an. Die Peroxydbildung wird durch Nitrobenzol gesteigert. Die Nitrotoluole sind in der Reihenfolge o-, m-, p-Verbindung in wachsendem Masse oxydierbar.

Im Sonnenlicht (6 Monate lange Bestrahlung) treten bei Gegenwart von Wasser die Oxydationen



ein,¹³ daneben tritt stets Ameisensäure und eine Spur Aldehyd auf. p-Cymol wird zunächst zu p-Cuminsäure und diese dann nach dem Schema



weiter oxydiert.⁴⁹⁵

In Gegenwart von Phenanthrenchinon werden Kohlenwasserstoffe oxydiert, und zwar Toluol zu Benzoesäure, die Xylole zu den Toluylsäuren, gleichzeitig geht das Chinon in Diphensäure über.⁴⁹⁶

Weitere Photooxydationen von Kohlenwasserstoffen:

Äthylbenzol \rightarrow Acetophenon + Benzoesäure + Ameisensäure,⁴⁹⁷

Mesitylen \rightarrow Mesitylensäure + wenig Aldehyd + Spur Carbonsäure,⁴⁹⁷

⁴⁸⁹ TYNDALL, Jahresber d Chem 1868, 108

⁴⁹⁰ A. BENRATH und HERTEL, ZS. f. phys. Chem. 1924, S. 30

⁴⁹¹ D. BERTHELOT und H. GAUDECHON, C. r. 150, 1690 (1910).

⁴⁹² BANCROFT, Journ. of phys. Chem. 16, 556 (1912).

⁴⁹³ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 38 (1912).

⁴⁹⁴ H. SUIDA, Monatsh. f Chem 33, 1255

⁴⁹⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber 45, 38 (1912)

⁴⁹⁶ A. BENRATH und A. v MEYER, Chem Ber. 45, 2707.

⁴⁹⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 417 (1913)

Pseudocumol \rightarrow 1,2 Dimethyl- und 1,3-Dimethyl-4-Benzoesäure + Spur Aldehydverbindung,⁴⁹⁷

Inden \rightarrow Phtalsäure und Homophtalsäure (?) + Harze,⁴⁹⁷

Naphthalin (nur in Gegenwart eines autoxydablen Stoffes wie Toluol bei Gegenwart von O_2)

\rightarrow Phtalsäure + Benzoesäure (aus dem Toluol entstanden),
+ Harze,⁴⁹⁷

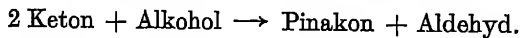
Tetralin \rightarrow (wenig) Phtalsäure + Harze,

Dihydroanthracen $C_{14}H_{12} \rightarrow$ Paranthracen.⁴⁹⁸

69. Oxydation der Alkohole und Phenole. Bei Belichtung von Methylalkohol mit Sauerstoff und Wasser erhält man Ameisensäure + Wasserstoffsuperoxyd,⁴⁹⁹ mit Eisenchlorid dagegen Formaldehyd.⁵⁰⁰ Belichtet man mit Ferrinitrat, so entsteht Kohlensäure,⁵⁰¹ mit Kaliumnitrat entsteht KON:CHOH + H_2O (Formhydroxamsaures Kali).⁵⁰²

Äthylalkohol (bei Gegenwart von Sauerstoffübertragern) geht im Licht in Aldehyd + Essigsäure über,⁵⁰³ außerdem entsteht Glyoxal, Glyoxyl- und Ameisensäure. Die Oxydation wird beschleunigt durch Chromate, Wolframate und Vanadate,⁵⁰⁴ Salpetersäure, Eisennitrat, Toluol, p- oder m-Xylol,⁵⁰⁵ Anthrachinon,⁵⁰⁶ Chinon,⁵⁰⁷ Phenanthrenchinon,⁵⁰⁸ Thymochinon,⁵⁰⁹ Benzophenon, Acetophenon,⁵¹⁰ Benzaldehyd, Benzoin, Anisaldehyd, Vanillin,⁵¹¹ Alloxan.⁵¹²

Propylalkohol wird in Gegenwart von Benzophenon zu Acetaldehyd (und Spuren von Harz),⁵¹³ Isopropylalkohol bei Anwesenheit von Chinon⁵¹⁴ und Anthrachinon⁵¹⁵ zu Aceton oxydiert. Als Sauerstoffüberträger bei der Photooxydation des Butylalkohols wirkt Chinon,⁵¹⁴ des Amylalkohols p-Xylol.⁵¹⁶ Besonders eingehend hat COHEN⁵¹⁷ die oxydierende Wirkung von Benzophenon auf eine große Anzahl von Alkoholen untersucht. Wirksam sind die vom Keton absorbierten (violetten) Strahlen. Das allgemeine Schema, nach dem die Umsetzungen verlaufen, ist



Glycerinlösung (wässrige 20%) wird im Sonnenlicht allein nicht,⁵¹⁸ wohl aber bei Gegenwart von Brom oxydiert zu Glycerose, Mannit und Mannose,⁵¹⁹ Glucose

⁴⁹⁸ H. MEYER und ECKERT, Monatsh f Chem. 39, 241.

⁴⁹⁹ GIBBS, Philippine Journ of Science 7, Serie A, S. 57 (1912).

⁵⁰⁰ BENRATH, Journ f prakt Chem 72, 220 (1905). 86, 336 (1912).

⁵⁰¹ BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222 (1911).

⁵⁰² O BAUDISCH, Chem Ber. 44, 1009 (1911).

⁵⁰³ BENRATH, Journ f prakt Chem 72, 220 (1905).

⁵⁰⁴ BENRATH, Lehrb d Photochem, Heidelberg 1912, S. 176.

⁵⁰⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 3895 (1913).

⁵⁰⁶ MEYER und ECKERT, Monatsh f Chem 39, 241 (1918).

⁵⁰⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 33, 2911 (1900).

⁵⁰⁸ BENRATH und v. MAYER, Chem Ber. 45, 2707 (1921).

⁵⁰⁹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 34, 1530 (1901).

⁵¹⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 33, 2911 (1900).

⁵¹¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 32, I, 218.

⁵¹² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

⁵¹³ W. D COHEN, Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. 39, 243.

⁵¹⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 33, 2911 (1900).

⁵¹⁵ MEYER und ECKERT, Monatsh. f. Chem. 39, 341 (1918).

⁵¹⁶ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3896 (1913).

⁵¹⁷ W. D COHEN, Rec d trav. chim. d Pays-Bas. 39, 243.

⁵¹⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem Ber. 46, 3896 (1913).

⁵¹⁹ CIAMICIAN und SILBER, Rend d. Linc (5), 20, I, 76.

geht bei Anwesenheit von m-Xylol in Glucosan über.⁵²⁰ Die Oxydation der Glucose wird durch aromatische Aldehyde und Ketone sowie Chinon und Thymochinon beschleunigt.

Von den aromatischen Alkoholen wird der sehr lichtempfindliche o-Nitrobenzylalkohol (in Eisessig), wenn Phenylhydrazin zugegen ist, schnell oxydiert; dabei entwickelt sich Stickstoff.⁵²¹

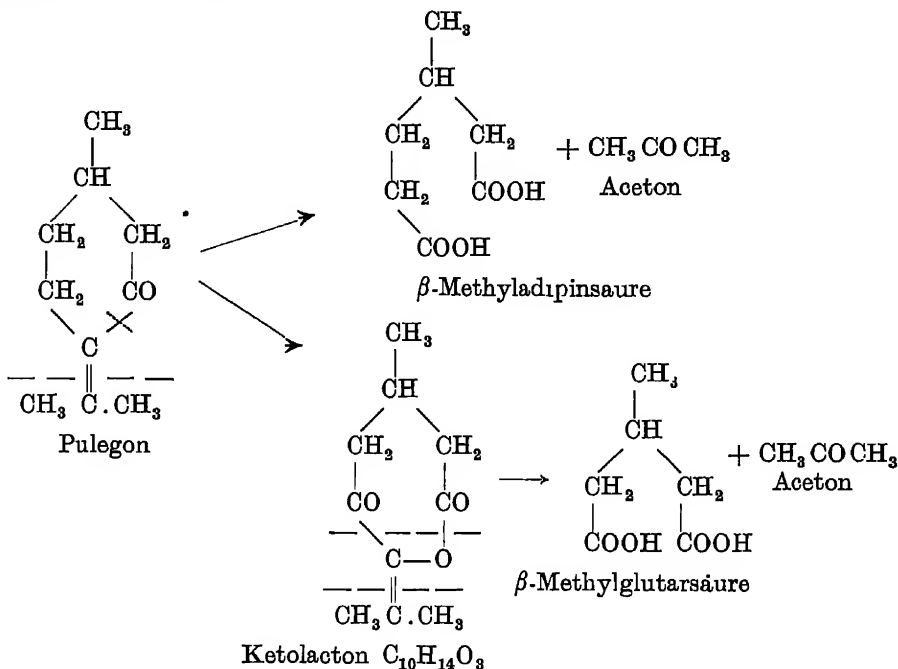
Viele Phenole werden im Licht oxydiert, so z. B. gewöhnliches Phenol (unter Rotfärbung). Farbänderungen, die wahrscheinlich auf Oxydationen zurückzuführen sind, erleiden auch o-, m- und p-Kresol,⁵²² m-Oxybenzoesäure⁵²³ (p-Oxybenzoesäure nicht), Hydrochinoncarbonsäure,⁵²² Salicylsäure.⁵²²

70. Oxydation der Ketone und Chinone. Aceton wird in Gegenwart von Ferrinitrat sowie verdünnter Salpetersäure zu Formaldehyd und Essigsäure oxydiert.⁵²³

Die Oxydation der Cyclohexanons zu Capron- und Adipinsäure ist im Abschnitt „Photohydrolysen“ aufgeführt, ebenso die Oxydation des Dihydrocarbons.

Bei Bestrahlung von Methylheptanon mit Sonnenlicht entsteht Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Lavulinsäure, Aceton und ein Öl.⁵²⁴

Aus Pulegon entsteht — ebenfalls im Sonnenlicht — neben Aceton und β -Methyladipinsäure ein ungesättigtes Ketolacton (wahrscheinlich von der unten angegebenen Formel)⁵²⁵:



⁵²⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3898 (1913).

⁵²¹ F. SACHS und S. HILPERT, Chem. Ber. 37, 3425 (1904).

⁵²² P. C. FREER und H. D. GIBBS, Journ. of phys. Chem. 16 709.

⁵²³ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 86, 336 (1912).

⁵²⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 3077 (1913).

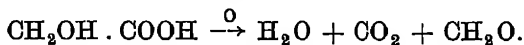
⁵²⁵ SERNAGIOTTO, Rend. d. Linc. (5) 24, I, 1065.

Bei der Photooxydation der Aldehydgruppe insbesondere aromatischer Verbindungen tritt nach SUIDA⁵³³ zuerst immer eine Anlagerung von Sauerstoff ein und das dabei entstehende Peroxyd reagiert dann mit einem zweiten noch nicht veränderten Molekul. Dadurch entsteht das nachst höhere, manchmal wieder anlagerungsfähige Oxydationsprodukt. Benzaldehyd gibt bei tiefen Temperaturen Benzoylhydroperoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur Benzoesäure und Ameisensäure.⁵³⁴ o-Nitrobenzaldehyd gibt bei Oxydation o-Nitrobenzoesäure⁵³⁴ (ohne Sauerstoff entsteht o-Nitrosobenzoessäure s. S. 117). Schwächer ist die Oxydation der m- und p-Verbindung.⁵³⁵

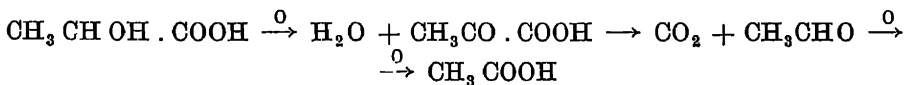
Methyl- und Äthylvanillin gehen unter der gleichzeitigen Einwirkung von Licht und Sauerstoff in die betreffenden Carbonsäuren über.⁵³⁶

Terephtalaldehyd, $C_6H_4(CHO)_2$, wird bei Belichtung in Benzollösung schnell zu Terephtalaldehydsäure und Terephtalsäure oxydiert. Wirksam ist besonders das ultraviolette, weniger das blaue und violette, sehr schwach das gelbe und rote Licht.⁵³⁷

72. Oxydation der Säuren. Unter dem Einfluß ultravioletten Lichtes zersetzt sich reine Ameisensäure; dabei entstehen Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Methan und Wasserstoff,⁵³⁸ längere ultraviolette Wellenlangen bewirken einen Zerfall in Kohlenoxyd und Wasser, kürzere in Kohlendioxyd und Wasserstoff.⁵³⁹ Essigsäure in wäßriger Lösung wird bei Gegenwart von Uransalz ($\frac{1}{2}$ bis 1%) zu Glyoxalsäure oxydiert,⁵⁴⁰ wässrige Essigsäurelösung gibt bei Luftzutritt im Licht Spuren von Ameisensäure.⁵⁴¹ Aus Chloressigsäure (in Benzol gelöst) entsteht Fumarsäure, Glykolid und Polyglykolid.⁵⁴² Buttersäure wird bei Anwesenheit von Uranyl nitrat in Kohlensäure und Propan gespalten,⁵⁴³ Glykolsäure bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff in Kohlensäure und Formaldehyd.⁵⁴¹



Ist Eisenalaun zugegen, so entsteht Glyoxysäure und Formaldehyd.⁵⁴⁴ Milchsäure zerfällt, wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Brenztraubensäure in Essigsäure, Kohlensäure und Acetaldehyd.⁵⁴⁵



Glycerinsäure wird unter Oxydation in Kohlensäure und Formaldehyd zersetzt. Daneben entsteht ein Körper, der mit Phenylhydrazin Glyoxalphenylosazon bildet.⁵⁴⁶

⁵³³ H. SUIDA, Monatsh f. Chem. 33, 1173 (1913).

⁵³⁴ A. KAILAN, Wien. Ak. Ber. 121, 1329 (1912).

⁵³⁵ A. KAILAN, Chem. Ztg. 1912, 1031.

⁵³⁶ E. PUXEDDU, Rend. d. Line (5) 20, II, 717 (1912).

⁵³⁷ H. SUIDA, Monatsh f. Chem. 33, 1173.

⁵³⁸ H. THIELE, Chem. Ber. 40, 4914.

⁵³⁹ D. BERTHELOT und GAUDECHON, vgl. Chem. Ztg. 1912, S. 1329.

⁵⁴⁰ A. KAILAN, Monatsh f. Chem. 34, 1209.

⁵⁴¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640.

⁵⁴² EULER, Chem. Ber. 49, 1366 (1916).

⁵⁴³ G. WISBAR, Liebigs Ann. 262, 232 (1891).

⁵⁴⁴ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. 96, 190 (1918).

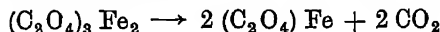
⁵⁴⁵ BENRATH, Liebigs Ann. 382, 222.

⁵⁴⁶ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640 (1914).

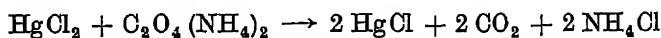
Ölsäure zerfällt in Ameisensäure, Nonylsäure (und niedere Homologe), Azelamsäure (und höhere Homologe) und Dioxystearnsäure. Daneben entsteht eine geringe Menge einer voluminösen, weißen Masse⁵⁴⁶

Häufig untersucht ist die Zersetzung der Oxalsäure und ihrer Salze. Sie wird in festem und gelostem Zustand in Kohlensäure und Ameisensäure gespalten.⁵⁴⁷ Bemerkenswert ist der Einfluß der Konzentration der wässrigen Oxalsäurelösungen auf die Geschwindigkeit der Zersetzung: während verdünnte Lösungen nur im Dunkeln längere Zeit unzersetzt bleiben,⁵⁴⁸ halten sich konzentriertere auch im Tageslicht jahrelang⁵⁴⁹ Wahrscheinlich ist die Zersetzung an die gleichzeitige Einwirkung von Sauerstoff und Licht gebunden.⁵⁵⁰

Die Zersetzung des Ferrioxalats im Licht, die nach der Gleichung



erfolgt, wurde von DOBEREINER⁵⁵¹ entdeckt, ebenso der Zerfall des unter Wasser belichteten Silberoxalats in Silber und Kohlensäure. Uranyloxalat wird unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zersetzt.⁵⁵² Der Zerfall des Ammoniumoxalats bei Gegenwart von Quecksilberchlorid.



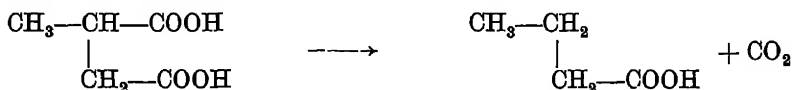
wurde von EDER zur Messung der Lichtwirkung benutzt.⁵⁵³

Cobaltoxalat wird ähnlich wie Ferrioxalat unter Reduktion zu Cobaltosalz und gleichzeitiger Abscheidung von Kohlensäure zersetzt.⁵⁵⁴

Ähnlich wie die Oxalsäure zerfällt auch die Malonsäure in wässriger Lösung. Dabei entstehen Essigsäure und Kohlensäure.⁵⁵⁵ Durch Katalysatoren kann die Zersetzung ebenso wie bei der Oxalsäure gefordert werden⁵⁵⁶

Bernsteinsäurelösung (ohne Katalysator) gibt bei Belichtung Kohlensäure ab und es entstehen Aldehyd, Essigsäure und (?) Propionsäure.⁵⁵⁷

Brenzweinsäure allein wird im Licht nicht verändert. Bei Zusatz von Uransalz entstehen Kohlensäure und Buttersäure^{558 557}



Die entstehende Buttersäure wird weiter durch Licht in CO_2 und Propan gespalten.

Ähnlich wie die Brenzweinsäure wird auch Glutarsäure zersetzt.⁵⁵⁸

Äpfelsäure zerfällt bei Gegenwart von Ferrisalz in CO_2 und Aldehyd, bei Anwesenheit von Eisenaalaun in wässriger Lösung in Formaldehyd und Acetal-

⁵⁴⁷ D. BERTHELOT, C. r. 158, 1791 (1914).

⁵⁴⁸ NEUBAUER, Fermentforschung 1870, 392.

⁵⁴⁹ G. BIZIO, ZS. f. Chem. 6, 52 (1870); Fermentforschung 9, 162 (1870). H. KUNZ-KRAUSE, Archiv d. Pharm. 255, 549 (1917).

⁵⁵⁰ A. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. London 1, 450 (1894); 65, 540 (1912), ZS. f. phys. Chem. 31, 142 (1899) TROMMSDORF und WITTSTEIN, Fermentforschung 1, 495 (1862); 41, 160 (1902).

⁵⁵¹ DOBEREINER, Schweiggers Journ. 62, 90

⁵⁵² EKKELMEN, LIEBIGS Ann 43, 294 (1842)

⁵⁵³ EDER, Wien Akad. Ber. (2), 80, 236 (1879)

⁵⁵⁴ BRUNELT, ZS. f. Elektrochem. 23, 336 (1917)

⁵⁵⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640 (1914)

⁵⁵⁶ W. SEEKAMP, LIEBIGS Ann 133, 253 (1865).

⁵⁵⁷ G. WISBAR, LIEBIGS Ann 262, 232 (1891).

⁵⁵⁸ A. BENRATH, LIEBIGS Ann 382, 222.

dehyd,⁵⁶⁹ benutzt man Ferrinitrat als Katalysator, so entstehen Kohlensäure und Glyoxal.⁵⁶⁰ Ohne Katalysator erhält man bei Sauerstoffzutritt Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Acetaldehyd und Formaldehyd.⁵⁶¹

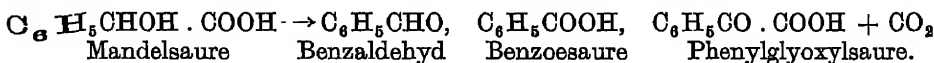
Die analogen Zersetzungen von Weinsäure, Citronensäure, Brenzschleimsäure und Zuckersäure im Licht vereinigt die folgende Übersicht:

Weinsäure	mit Ferrinitrat	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{Oxalsäure},^{562}$
„	mit Eisenaun	$\rightarrow \text{Glyoxalcarbonsäure} + \text{Glyoxalsäure} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Glyoxal} + \text{Formaldehyd},^{563}$
„	bei O_2 -Zutritt	$\rightarrow (\text{unter anderem}) \text{CO}_2 + \text{Ameisensäure},^{564}$
„	mit Bromwasser	$\rightarrow \text{Formylglyoxylsäure},^{565}$
„	mit Uransalz	$\rightarrow \text{d-Weinsäure, Glyoxal-} + \text{Ketonsäuren},^{566}$
Citronensäure	+ Ferrisalz	$\rightarrow \text{Aceton} + \text{CO}_2,^{567}$
„	+ Eisenaun	$\rightarrow \text{Aceton} + \text{CO}_2 + \text{Formaldehyd},^{563}$
„	+ O_2	$\rightarrow \text{Aceton} + \text{CO}_2,^{564}$
„	+ Bromwasser	$\rightarrow \text{Pentabromaceton}(\text{sehr lichtempfindlich}),^{565}$
„	+ Chlorwasser	$\rightarrow \text{Hexachloraceton},^{565}$
Brenzschleimsäure	+ O_2	$\rightarrow \text{Ameisensäure} + \text{CO}_2 + \text{HOOC} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO} (\text{Halbaldehyd der Maleinsäure}),^{564}$
Zuckersäure	$\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$	$\rightarrow (\text{u. a.}) \text{CO}_2 + \text{Formaldehyd},^{565}$
d-Zuckersäure	lösung + Uransalz	$\rightarrow \text{Ketonsäuren} + \text{Weinsäuredialdehyd}.^{568}$

Die Oxydation aromatischer und hydroaromatischer Säuren ist insbesondere von CIAMICIAN und SILBER sowie C. NEUBERG untersucht worden.

Eine wässrige Lösung von Benzoesäure gibt nach Zusatz von konzentrierter Lösung von Ferrisulfat im Sonnenlicht Salicylsäure⁵⁶⁹ o-Nitrosobenzoesäure wird — ohne Zusatz belichtet — nicht verändert.⁵⁷⁰ In Paraldehyd-Lösung entsteht durch blauvioletttes Licht eine Verbindung $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$.⁵⁷¹

Mandelsäure gibt bei Belichtung Kohlensäure, Benzaldehyd und Salicylaldehyd.⁵⁷² In Bromwasser erhält man dagegen den Zerfall⁵⁷³



Die bei der Zimtsäure beobachtete Isomerisierung und Dimerisierung zu Truxill- und Truxinsäuren ist S. 123 besprochen. Daneben tritt eine Zersetzung in Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure ein.⁵⁷⁴

α -Phenylmilchsäure gibt bei Belichtung — in Gegenwart von Eisensalz — Kohlensäure und Acetophenon⁵⁷⁴

⁵⁶⁹ A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 96, 190 (1918).

⁵⁶⁰ A. BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 86, 336

⁵⁶¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558 (1918).

⁵⁶² BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 86, 336.

⁵⁶³ BENRATH, Journ. f. prakt. Chem. (2), 96, 190 (1918)

⁵⁶⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558 (1918)

⁵⁶⁵ R. CIUSA und A. PIERGALLINI, Rend. d. Linc. (5), 23, I, 821.

⁵⁶⁶ KAILAN, Monatsh. f. Chem. 34, 1209.

⁵⁶⁷ BENRATH, LIEBIGS Ann. 382, 222

⁵⁶⁸ C. NEUBERG, Biochem. ZS. 13, 308 (1908)

⁵⁶⁹ C. NEUBERG, Biochem. ZS. 27, 271.

⁵⁷⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 47, 640.

⁵⁷¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 35, 3593.

⁵⁷² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 46, 1558.

⁵⁷³ R. CIUSA und A. PIERGALLINI, Rend. d. Linc. (5), 23, I, 821.

⁵⁷⁴ BENRATH, Lieb. Ann. 382, 222.

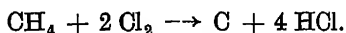
Ähnlich wie bei der Zimtsäure treten auch bei der Belichtung der Cinnamylidenessigsäuren gleichzeitig Polymerisation und Oxydation ein, doch herrscht bei diesen die Oxydation vor, ebenso bei der α -Phenylcinnamylidenessigsäure⁵⁷⁵ Dagegen werden die α -Methylcinnamylidenessigsäure $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH : C(CH_3)COOH$ und die Cinnamylidenmalonsäure $C_6H_5CH : CH \cdot CH : C(COOH)_2$ stärker zersetzt als polymerisiert.⁵⁷⁵

Chinasäure $C_6H_7(OH)_4COOH$ wird in Hydrochinon und Protocatechusaure zersetzt.⁵⁷⁵

F. Organische Lichtreaktionen. Chlorierung und Bromierung

Bei der Halogenierung organischer Substanzen unter dem Einfluß von Licht lagert sich das Halogen entweder an mehrfache Bindungen an oder es tritt durch Substitution, besonders von H-Atomen, in das Molekül ein. Charakteristisch ist, wie auch bei vielen anorganischen photochemischen Chlorreaktionen, die hemmende Wirkung von Sauerstoff (z. B. bei der Photochlorierung aromatischer Kerne), manchmal wirkt Sauerstoff als Überträger des Halogens in die Seitenketten.

73. Chlorierungen. Chlor und Methan vereinigen sich bei Belichtung zu Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlormethan und Salzsäure. Im Sonnenlicht explodiert eine Mischung aus 1 Teil CH_4 und 2 Teilen Cl_2 unter Abscheidung von Kohle⁵⁷⁶



Äthylen und Chlor geben Äthylenchlorid,⁵⁷⁷ Acetylen und Chlor zuerst Di- dann Tetrachloradditionsprodukt (die Reaktion mit Acetylen verläuft langsam auch im Dunkeln).⁵⁷⁸

Bei Belichtung von Propan und Chlor erhält man Propylchlorid,⁵⁷⁷ Formaldehyd gibt mit Chlor Phosgen⁵⁷⁹ Aus Blausäure entsteht Chlorcyan,⁵⁸⁰ in Chloroformlösung dagegen Cyanürtrichlorid und in wässriger Lösung Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Ammoniak. Auch auf Alkohol wirkt Chlor im Licht schneller ein als im Dunkeln. Essig gibt bei Belichtung mit Chlor Mono-, Di- und Trichloressigsäure,⁵⁸¹ Methylsulfat wird im Quarzlamphenlicht quantitativ zu Monochlordimethylsulfat chloriert.⁵⁸² Interessant ist das Verhalten des Benzols; je nachdem es mit Chlor bei Anwesenheit eines Katalysators wie $SnCl_4$ oder $FeCl_3$ belichtet wird oder ohne Katalysator, entstehen verschiedene Produkte. Ohne Katalysator erhält man Hexachlorbenzol $C_6H_6Cl_6$,⁵⁸³ Sauerstoff verzögert diese Reaktion stark, mit Katalysatoren belichtet entsteht dagegen Chlorbenzol.^{583 584} Ähnlich wie Benzol verhält sich o-Xylol.⁵⁸⁵ Aus Äthylbenzol entsteht

⁵⁷⁵ H. STOBBE, Chem. Ber. 45, 3401 (1912).

⁵⁷⁶ Lit. s. bei GUGL in FISCHERS Ges. Abh. z. Kenntnis d. Kohle 1, 302 (Berlin 1917).

⁵⁷⁷ RÖMER, LIEBIGS Ann. 233, 172 (1886).

⁵⁷⁸ LIDHOLM, Engl. Patent 220/1894

⁵⁷⁹ TITSCHENKO Chem. Ber. 29, 88 (1896), BROCHET, C. r. 121, 1156 (1895); BURGESS und CHAPMAN, Journ. Chem. Soc. 89, 1399 (1906).

⁵⁸⁰ Nach ABEGG, Hdbch d anorgan Chem

⁵⁸¹ DUMAS, Journ f prakt Chem. 17, 202 (1839); Ann. de chim 73, 75 (1840).

⁵⁸² VOLMAR, Journ. Pharm. et Chim 22, 254 (1920) J Houben und H R ARNOLD, Chem. Ber. 40, 4306 (1907); Chem. Ber. 41, 1565 (1908)

⁵⁸³ SLATOR, ZS. f. phys. Chem. 45, 553 (1903)

⁵⁸⁴ GAUTIER, C. r 104, 1714 (1887).

⁵⁸⁵ K. RADZIEWANOWSKI und J. SCHRAMM, Anz Akad. d. Wiss Krakau 1898.

bei Belichtung mit Chlor o-Chloräthylbenzol,⁵⁸⁵ Mesitylen⁵⁸⁶ erfährt ebenso wie Butylbenzol⁵⁸⁶ und tertiäres Butyltoluol⁵⁸⁶ eine Chlorierung in den Seitenketten, dagegen werden Alkyltiophene im Kern chloriert.⁵⁸⁷ Bei der Photochlorierung fettaromatischer Kohlenwasserstoffe tritt das Chlor unter Substitution fast immer in die Seitenketten ein.⁵⁸⁵ Wenn zwei oder drei Alkyle in m-Stellung zueinander stehen, ist die Einwirkung langsamer, und zwar zunehmend z. B. vom Toluol zum m-Xylol und Mesitylen.

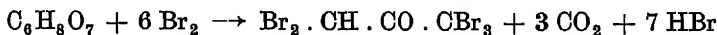
Acetophenon wird zu o-Chloracetophenon chloriert.⁵⁸⁵

74. Bromierungen. Bei Belichtung wirkt Brom auf Hexan ein.⁵⁸⁸ Verschiedene ungesättigte Verbindungen werden im Licht schneller bromiert als im Dunkeln. Äthylen geht in Äthylenbromid,⁵⁸⁹ Tetrachloräthylen in ein labiles Dibromid über.⁵⁹⁰ Aus Benzol entsteht bei Photobromierung Hexabrombenzol⁵⁹¹ $C_6H_6Br_6$, aus Toluol bei zerstreutem Licht o- und p-Bromtoluol, bei intensivem Licht Benzylbromid.⁵⁹²

Stilben, α -Methyl- und α -Phenylstilben werden im Licht schneller bromiert als im Dunkeln.⁵⁹³ Dichlorstilben $C_6H_5CCl = CClC_6H_5$ nimmt im Dunkeln kein Brom auf, wohl aber im Licht.⁵⁹⁴

Maleinsäure-ester sowie Fumarsäure-ester geben Dibrombernsteinsäure-ester,⁵⁹⁵ Zimtsäure ein Dibromid.⁵⁹⁶ Auch Benzalmalonsäure⁵⁹⁴ und m-Nitrobenzalmalonsäure-ester⁵⁹⁴ addieren Brom im Licht, ebenso α -Phenylzimtsäurenitril⁵⁹⁴ und sein o-Nitroderivat.⁵⁹⁴

Bei Belichtung von Citronensäure in Bromwasser erhält man Pentabromaceton⁵⁹⁷



Aus Äthylbenzol erhält man o-Bromäthylbenzol, aus p-Bromtoluol das p-Brombenzylbromid.⁵⁹⁸ Am wirksamsten ist gelbgrünes Licht.⁵⁹⁹ Während Pseudocumol im Dunkeln im Kern substituiert wird, erfolgt die Bromierung im Licht in den Seitenketten.

⁵⁸⁶ J. SABILL, Anz. Ak. d. Wiss. Krakau 1910, 606.

⁵⁸⁷ ST. OPOLSKI, Anz. Ak. d. Wiss. Krakau 1904, 724.

⁵⁸⁸ K. ANDRICH und M. LE BLANC, ZS. f. wiss. Phot. 15, 148, 183, 197 (1915).

SCHORLEMMER, Ann. d. Chem. 188, 250 (1877). MICHAEL, Chem. Ber. 34, 4037 (1901).

⁵⁸⁹ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 53, 605 (1905).

⁵⁹⁰ H. BAUER und H. MOSER, Chem. Ber. 40, 918 (1907).

⁵⁹¹ J. PLOTNIKOW, ZS. f. phys. Chem. 78, 293, 573 (1912).

⁵⁹² J. SCHRAMM, Chem. Ber. 18, 606 (1885); J. SCHRAMM und ZAKRZEWSKI, Monatsb. f. Chem. 8, 303 (1887); v. d. LAAN, Chem. Weekbl. 3, 15 (1906); Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 26, 1 (1907); BRUNER und DLUSKA, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1907, 693; BRUNER und VORBRODT, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1909, 221; BRUNER und CZARNEZKI, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 516; BRUNER und LAHOCINSKI, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 560; ANDRICH und LE BLANC, ZS. f. wiss. Phot. 15, 148, 183, 197 (1915); ANDRICH und LE BLANC, ZS. f. Elektrochem. 20, 543 (1914).

⁵⁹³ BAUER, Chem. Ber. 37, 3317 (1904); ZS. f. Elektrochem. 12, 788 (1906).

⁵⁹⁴ H. BAUER und H. MOSER, Chem. Ber. 40, 918 (1907).

⁵⁹⁵ WACHHOLTZ, ZS. f. phys. Chem. 125, 29 (1927).

⁵⁹⁶ FITTIG und BINDER, LIEBIGS Ann. 216, 176 (1863), HERZ und MYLIUS, Chem. Ber. 39, 3816 (1906).

⁵⁹⁷ CIUSA und PIERGALLINI, Rend. d. Linc. 23. I, 821.

⁵⁹⁸ SCHRAMM und ZAKRZEWSKI, Wien. Ak. Ber. 96, 8 (1887).

⁵⁹⁹ RADZISZEWSKI, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, S. 343 (1906), GERHAARDT, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot., Bd. 1, 2, S. 343 (1906), FITTIG, EDERS Ausf. Hdb. d. Phot. S. 343 (1906).

Dagegen werden Pentamethylbenzol, Durolo und o-Butyltoluol im Licht im Kern,⁶⁰⁰ p-Butyltoluol zum Teil (89%) in der Seitenkette, zum Teil (11%) im Kern substituiert.⁶⁰⁰

G. Organische Lichtreaktionen. Kernkondensationen

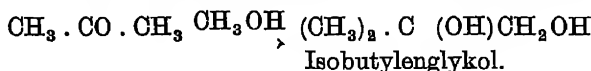
Bei Belichtung kondensieren sich Aceton und Methyläthylketon mit sich selbst, bei letzterem erhält man außerdem durch einen Reduktionsprozeß sekundären Butylalkohol.⁶⁰¹

Aceton, zusammen mit wässriger Blausäure belichtet, gibt Ammonium-oxalat, Acetonylharnstoff, α -Oxyisobutyramid $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CONH}_2$ und α -Aminoisobuttersäure $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$,⁶⁰² dagegen geben Aldehydammoniak und wässrige Blausäure im Licht Alanin und daneben die beiden Amide der α -Imidodipropionsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH})\text{NHCH}(\text{COOH})\text{CH}_3$.^{603 604}

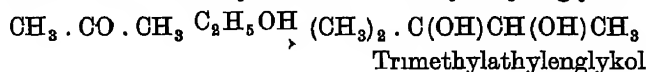
Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird Pyrrol zu einer hochmolekularen Substanz umgewandelt. Außerdem entstehen Ammonsalze und das Succinimid.⁶⁰⁵

Acetophenon gibt mit ammoniakgesättigtem Alkohol nach monatelanger Sonnenbestrahlung Acetophenonpinakon und ein Alkaloid der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$.⁶⁰⁶

Aceton gibt mit Methylalkohol hauptsächlich Isobutylenglykol:^{607 608}

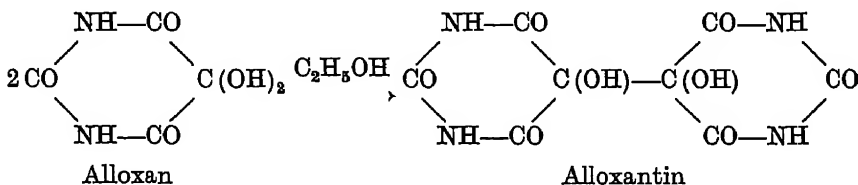


Ähnlich erhält man mit Äthylalkohol Trimethyläthylenglykol:⁶⁰⁸



mit Isopropylalkohol Pinakonhydrat,⁶⁰⁸ mit Benzylalkohol (infolge Oxydation des Alkohols) Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin, aber kein Additionsprodukt.⁶⁰⁷

Ähnlich wie das Aceton verhält sich Alloxan. Dieses gibt mit Alkohol außer Acetaldehyd Alloxantin:⁶⁰⁹



Aceton vereinigt sich mit Chinaldin im Sinne der Gleichung⁶¹⁰



⁶⁰⁰ J. SALIBIL, Anz. Ak. Wiss. Krakau 1910, 606

⁶⁰¹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 1540 (1912).

⁶⁰² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Zentralbl. 1907, I, 238.

⁶⁰³ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 38, 1671 (1905).

⁶⁰⁴ CIAMICIAN und SILBER, Rend. d. Linc. 15, II, 589 (1906).

⁶⁰⁵ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 45, 1842 (1912).

⁶⁰⁶ PATERNO und MASELLI, Gaz. chim. ital. 42, I, 65.

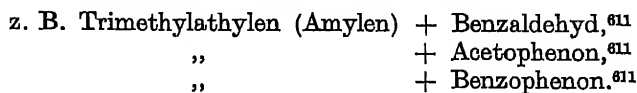
⁶⁰⁷ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 43, 945 (1910).

⁶⁰⁸ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1280 (1911).

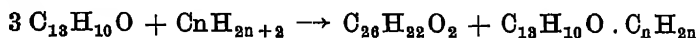
⁶⁰⁹ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 36, 1575 (1903).

⁶¹⁰ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1558 (1911).

Auch Belichtung von Ketonen und Aldehyden mit ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen ergibt Kondensation:



Pentan, Octan und Decan geben bei Belichtung mit Benzophenon in Benzol Harze und Benzpinakon. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe reagieren mit Benzophenon unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die sich nach dem Schema

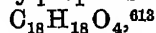


mit dem Keton zu Additionsprodukten verbinden.⁶¹¹ Ebenso gab Benzophenon mit Toluol, Äthyl- und Propylbenzol, p-Xylol, p-Cymol, Terpentinol und Diphenylmethan (nicht aber mit Benzol), sowie Benzaldehyd mit Terpentinol⁶¹¹ und Aceton mit Toluol Additionsreaktionen.⁶¹²

Kondensation tritt auch bei Belichtung von Benzophenon mit Säuren und Äthern ein. Bei Verwendung von Butter- und Stearinsäure erhält man u. a. Benzpinakon.⁶¹³ Von weiteren Reaktionen seien genannt:

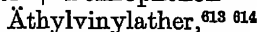
Phenyllessigsäure + Benzophenon \rightarrow Benzpinakon + β -Triphenylmilchsäure,⁶¹³

Phenylpropionsäure + Benzophenon in Benzol \rightarrow Benzpinakon + Säure



Äther + Aceton \rightarrow Isopropylalkohol + $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (oder $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_3$?),⁶¹⁴

Äther + Benzophenon \rightarrow Benzpinakon + Additionsprodukt des Ketons mit



Benzylacetat + Benzophenon \rightarrow Benzpinakon + Additionsprodukt (Triphenylglykolacetat).^{613 \ 614}

VII. Leuchtreaktionen

A. Chemilumineszenzen in der belebten und unbelebten Natur

Reaktionen, bei denen Lumineszenz auftritt, sind seit langem bekannt. Im Laboratorium fand zuerst BRAND eine Leuchtreaktion. Er entdeckte, daß Phosphor bei Luftzutritt aufleuchtet. Seither ist die Anzahl der beobachteten Chemilumineszenzen sehr gewachsen.

TRAUTZ¹ stellte im Jahre 1905 die bis dahin bekannten und eine Reihe von ihm aufgefundener Leuchtreaktionen zusammen. In diese Übersicht sind auch die Leuchtvorgänge aufgenommen, die bei der Kristallisation, „Kristallolumineszenz“, und beim Zerschlagen von Kristallen, „Tribolumineszenz“, auftreten. Die folgenden Betrachtungen beschränken sich auf die eigentlichen Chemilumineszenzvorgänge, also solche, die an den Ablauf einer chemischen Reaktion geknüpft sind. In der Natur sind Leuchtreaktionen weit verbreitet. „Biolumineszenz“ tritt sowohl im Pflanzen- wie im Tierreich, und zwar vornehmlich in den niederen Klassen auf. Bekannt ist das durch Bakterien verursachte sogenannte Meeresleuchten, das ebenfalls durch Bakterien hervorgerufene Leuchten faulenden Holzes, das Leuchten mancher Käferarten, des Glühwurmchens und der Feuerfliege.

⁶¹¹ PATERNO und CHIEFFI, Gaz. chim. ital. 39, II, 415 (1910).

⁶¹² CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 43, 1536 (1910).

⁶¹³ PATERNO und CHIEFFI, Gaz. chim. ital. 40, II, 321.

⁶¹⁴ CIAMICIAN und SILBER, Chem. Ber. 44, 1554 (1911).

¹ M. TRAUTZ, ZS f. phys. Chem. 53, 71, 1905

Die eingehende Untersuchung dieser Erscheinungen¹ hat gezeigt, daß man es mit einem „kalten“ Leuchten zu tun hat, d. h. daß nicht etwa lokale Temperatursteigerungen das Gluhen kleiner Partikeln verursachen. Das lehrt besonders die spektrale Untersuchung des Leuchtens. Nach DUBOIS (1886), LANGLAY und VEEY (1890) und COBLENTZ (1912) wird beim tierischen und pflanzlichen Leuchten keine Wärmestrahlung emittiert, wie es der Fall sein mußte, wenn thermisches Leuchten vorlag.

Besonders deutlich zeigen dies auch die Photographien des Spektrums der Lichtemission von Feuerfliegen (Photinus), die IVES und COBLENTZ² herstellen konnten. Dabei ergab sich, daß verschiedene Photinusarten Licht verschiedener Spektralbereiche aussenden. Jedoch liegt die Emission stets im sichtbaren Licht. Der chemische Vorgang, welcher der Biolumineszenz zugrunde liegt, besteht in einem Oxydationsvorgang. Die dazu nötige Sauerstoffmenge ist sehr gering. Der oxydierbare Stoff ist ein erweißähnlicher Körper, das Luciferin. Daneben tritt in den Leuchtorganen stets noch eine zweite Substanz, die Luciferase auf. Luciferin und Luciferase verschiedener Tiere sind nicht identisch. Luciferase ist ein Protein und verhält sich in mancher Hinsicht wie ein Enzym. Bei der Oxydation des Luciferins an Luft tritt trotz energischer Reaktion kein Leuchten auf, dazu ist die Anwesenheit der Luciferase notwendig.

Auch in der unbelebten Natur sind es häufig Oxydationsreaktionen, die unter Lumineszenz verlaufen. So tritt bei der energischen Oxydation von Aldehyden, Fettsäuren, höheren Alkoholen wie Amyl- und Cetylalkohol, Phenolen, Aminen usw. Leuchten auf. Hell leuchten auch Organomagnesiumverbindungen, organische Schwefelverbindungen (z. B. CSCl_2) bei der Oxydation und ganz besonders glänzend ist die Lichtemission bei der Oxydation von Gemischen aus Formaldehyd und Pyrogallol mit Wasserstoffsuperoxyd. Neben den Oxydationsreaktionen sind es besonders Reaktionen anorganischer und organischer Stoffe mit den Halogenen, die unter Leuchten verlaufen. Als Beispiele seien hier genannt die Chlorierungen der Alkohole, Aldehyde und vieler aromatischer Verbindungen. Die hierher gehörenden Reaktionen anorganischer Substanzen mit den Halogenen sind weiter unten ausführlich besprochen.

75. Der Mechanismus der Leuchtreaktionen. Ebenso wie die Untersuchung des Mechanismus von Lichtreaktionen erfährt auch die Frage nach dem Wesen der Leuchtreaktionen wesentliche Forderung durch Anwendung der Methoden der chemischen Kinetik. M. TRAUTZ hatte an Hand großen Versuchsmaterials festgestellt, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Intensität des Leuchtens chemischer Reaktionen miteinander verknüpft sind. Er fand, daß sich die Geschwindigkeit der Oxydation von Natrium in Sauerstoff, die mit gelblichem Leuchten verbunden ist, in demselben Maße ändert, wie die Intensität der emittierten Strahlung. Bei organischen Substanzen, die beim bloßen Erhitzen an der Luft unter Oxydation leuchten, nimmt mit abnehmendem Sauerstoffgehalt die Lumineszenz ab. Diejenigen von TRAUTZ untersuchten Stoffe, die in alkalischer Lösung an Luft leuchten, tun dies um so stärker, je größer die Konzentration des Alkali und des Sauerstoffes ist. TRAUTZ erklärt dies dadurch, daß die Geschwindigkeit der Oxydation entsprechend der Erhöhung des Reduktionspotentials der

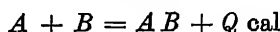
¹ Zusammenfassende Arbeiten: HARVEY, „The Nature of animal light“ aus der Sammlung „Monographs on experimental Biology“, Philadelphia und London, J. B. Lippincott Company. H. MOLISCH, Leuchtende Pflanzen, Eine physiologische Studie, Jena 1912.

² Bull. Bur. Stand. Washington, 6, 321 (1910); W. W. COBLENTZ, Phys. ZS 12, 917 (1911)

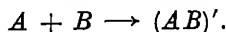
betreffenden Stoffe durch die Gegenwart von OH-Ionen in alkalischer Lösung größer ist, als in saurer. Dasselbe Resultat ergaben Versuche über Oxydation mit wechselnden Wasserstoffsuperoxyd- und Alkalikonzentrationen. Als das Hauptergebnis dieser Untersuchungen kann man die Feststellung der Tatsache ansehen, daß eine Steigerung der Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen, auch die Helligkeit des Leuchtens vergrößert. So kommt TRAUTZ zu dem Schluß, daß die Lumineszenzintensität proportional der pro Zeiteinheit bei der Leuchtreaktion frei werdenden Energie ist, von der ein Teil direkt als Licht bei der Vereinigung der reagierenden Moleküle ausgestrahlt wird. Demnach ist das Leuchten immer nur eine Eigenschaft der Reaktionen, nicht der reagierenden Stoffe.

Tiefere Einblicke in den Mechanismus der Leuchtreaktionen gewährte die Übertragung der neueren Vorstellungen über die Lichtemission von Atomen und Molekülen auf Chemilumineszenzvorgänge. Bei Zugrundelegung der BOHRschen Theorie wird nicht nur das Wesen dieser Reaktionen verständlich, sondern auch eine Abgrenzung der heißen Flammen von den Chemilumineszenzen, die man auch als „kalte Flammen“ bezeichnet hat, ermöglicht.

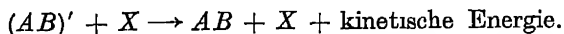
Der Unterschied der thermischen und photochemischen Reaktionen besteht darin, daß die Energie, welche ein Molekül aufnehmen muß, um reaktionsfähig zu werden, die Aktivierungsenergie, bei den Dunkelreaktionen aus dem thermischen Energieinhalt des Systems entnommen, bei den photochemischen durch Strahlung zugeführt wird (s. S. 52). Bei dieser Betrachtungsweise wird nur der Art der Zuführung von Energie Beachtung geschenkt. In jenen Fällen, bei denen Reaktionen unter Energieabgabe, also exotherm verlaufen, z. B. bei einer Reaktion, die nach der Bruttoformel



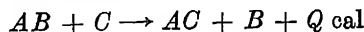
verläuft, fragt es sich, in welcher Weise das primär gebildete AB -Molekül, das jedenfalls im Augenblick seiner Entstehung noch die ganze Bildungsenergie Q bei sich trägt, die Reaktionswärme verliert. BOLTZMANN hat dargelegt, daß bei einfachen Vereinigungsreaktionen des Typus $A + B = AB$ immer zuerst ein energiereiches Molekül $(AB)'$ entsteht:



Durch Stoß eines dritten Moleküls X wird dann die überschüssige Energie abgeführt:



Dieser Stoß muß innerhalb einer gewissen, sehr kurzen Zeit erfolgen, weil das Molekül sonst nach BOLTZMANNs Ansicht spontan wieder zerfallen würde, eben weil sein Energieinhalt die für die Dissoziation erforderliche Wärme übersteigt. Bei sogenannten Austauschreaktionen z. B.



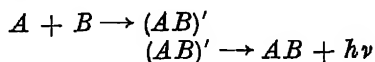
besteht die Schwierigkeit der Energieabgabe nicht, weil sich die Warmetönung Q auf die Moleküle AC und B so verteilen kann, daß das Molekül AC nach seiner Bildung eine Energie besitzt, die kleiner als die Dissoziationsenergie ist. Es ist also nur im Falle $A + B \rightarrow AB$ ein sogenannter „Dreierstoß“ nötig, um das entstandene Molekül AB zu stabilisieren. Von HERZFELD¹ und M. BORN und J. FRANCK² sind diese Überlegungen weiter ausgebaut worden. Insbesondere haben BORN und FRANCK auf einen Umstand hingewiesen, der scheinbar gegen

¹ ZS. f. Phys. 8, 132 (1922).

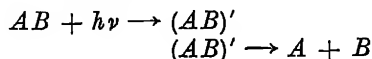
² ZS. f. Phys. 31, 411 (1925); Ann. d. Phys. (4) 76, 225 (1925)

die BOLTZMANNsche Beweisführung spricht. Es ist nämlich bekannt, daß man sehr wohl Molekülen Energiebeträge zuführen kann (z. B. durch Strahlung), welche die Dissoziationswärme erheblich überschreiten, ohne daß das Molekül in seine Atome zerfällt (s. S. 72). Aber nach der Quantentheorie sind dies nicht beliebige, sondern ganz bestimmte Energiewerte. Die Wahrscheinlichkeit, daß das primär gebildete Molekül, von BORN und FRANCK „Quasimolekül“ genannt, gerade einen Energiebetrag besitzt, der einem nach der Quantentheorie möglichen Energieinhalt entspricht, ist aber außerordentlich gering. So kommt es, daß auch bei Übertragung quantentheoretischer Vorstellungen auf die Kinetik der Molekülbildung einfache Vereinigungsreaktionen $A + B \rightarrow AB$ nur bei „Dreierstoßen“ zur Bildung des stabilen Moleküls AB führen (s. jedoch auch weiter unten).

Wird die Energie des primär gebildeten Moleküls durch Stoß mit anderen Molekülen in Energie der fortschreitenden Bewegung verwandelt, so wirkt die Wärmetönung temperaturerhöhend. Das ist bei den meisten chemischen Reaktionen der Fall. Es kann aber die überschüssige Energie auch auf verschiedenen anderen Wegen abgegeben werden, so z. B. direkt als Strahlung.¹ Dann verläuft die Reaktion in den Stufen

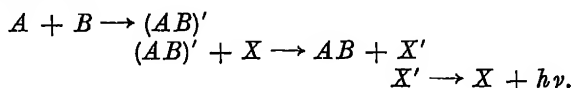


(s. darüber auch BORN und FRANCK, l. c.). Die dabei auftretende Lichtemission hat ihren Ursprung nicht wie bei glühenden festen Körpern oder hoch erhitzten Gasen in thermischer, sondern in chemischer Anregung, ähnlich wie der umgekehrte, photochemische Vorgang



nicht thermisch, sondern photochemisch ausgelöst wird.

Eine andere Möglichkeit der Energieabgabe wird durch folgendes Schema symbolisch dargestellt:



In diesem Falle überträgt das primär gebildete, energiereiche Molekül $(AB)'$ durch Stoß seine Energie als Anregungsenergie auf das Fremdmolekül X und das angeregte Molekül X' geht unter Lichtemission in das normale Molekül X über. Voraussetzung ist dabei, daß die beim Stoß zur Verfügung stehende Energie hinreicht, um das Molekül X anzuregen. Dabei kann das Molekül X auch durch ein Molekül oder Atom der Art A oder B ersetzt sein. Es ist eine ganze Reihe von Lumineszenzreaktionen dieser Art bekannt. Welches Molekül oder Atom im speziellen Fall der Träger der Lichtemission ist, lehrt die spektroskopische Beobachtung (Der entsprechende umgekehrte, photochemische Vorgang ist die durch Beimischung von Molekülen der Art X sensibilisierte photochemische Zersetzung des Moleküls AB).

Nach der BOHRSchen Theorie kann das Molekül X nur dann leuchten, wenn es zuvor angeregt wurde, d. h. wenn es einen Energiebetrag aufnahm, der einem Übergang aus einem Anfangszustand mit der Energie E_a in einen Endzustand

¹ Ein solcher Fall konnte jedoch bisher noch nicht experimentell einwandfrei nachgewiesen werden

mit der Energie E_e entspricht, welcher mit der Frequenz der beim Rückfall ausgesandten Strahlung durch die Beziehung

$$E_e - E_a \geq h\nu$$

verknüpft ist. Das λ der emittierten Strahlung ist dann durch die Gleichung

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E_e - E_a} \text{ gegeben.}$$

Je größer die Zahl der pro Zeiteinheit aus dem angeregten Zustand in den Normalzustand zurückkehrenden Atome ist, um so größer ist die Anzahl emittierter Lichtquanten, d. h. die Helligkeit des Leuchtens. Auf diese Weise erklärt sich die von TRAUTZ zuerst festgestellte Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität chemischer Reaktionen.

Ob das Leuchten bei einem chemischen Prozeß thermischen Ursprungs, wie z. B. das helle, von der Flamme des BUNSEN-Brenners emittierte Leuchten, oder wirkliches Reaktionsleuchten ist, kann durch folgende Überlegung festgestellt werden. Erhitzt man ein Gas, z. B. Natriumdampf, so wird die kinetische Energie der Atome erhöht. Durch Zusammenstöße der Atome untereinander kann bei genügend hoher kinetischer Energie ein Bruchteil der Natriumatome in einen angeregten Zustand gelangen. Je höher die Temperatur, um so größer ist dieser Bruchteil und damit auch die Anzahl der in den Anfangszustand zurückkehrenden Atome. Nun gibt es zwar auch bei Zimmertemperatur in Gasen immer Moleküle, deren kinetische Energie die mittlere kinetische Energie erheblich übersteigt, aber ihre Anzahl ist außerordentlich gering. Wollte man erreichen, daß die mittlere kinetische Energie der Natriumatome so groß ist, daß sie zur Anregung eines Quantensprunges genügt, welcher der Ausstrahlung des gelben Natriumlichtes (Wellenlänge etwa $5,9 \cdot 10^{-5}$ cm) entspricht, so mußte man die mittlere kinetische Energie E der Moleküle auf den Betrag

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{6,55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{5,9 \cdot 10^{-5}} = 3,33 \cdot 10^{-12} \text{ Erg}$$

bringen. Nun lehrt aber die kinetische Gastheorie, daß die kinetische Energie E eines Gasmoleküls bei der absoluten Temperatur T

$$E = \frac{3}{2} k T$$

ist (k = BOLTZMANNsche Konstante = R/N , in absolutem Maß $1,37 \cdot 10^{-16}$ Erg.). Es mußte daher die Temperatur T des Natriumdampfes, damit die mittlere kinetische Energie gleich $3,33 \cdot 10^{-12}$ Erg ist,

$$T = \frac{E}{\frac{3}{2} \cdot k} = \frac{3,33 \cdot 10^{-12}}{1,5 \cdot 1,37 \cdot 10^{-16}}$$

also ungefähr 16000° sein. In Wirklichkeit erhält man aber schon bei viel tieferen Temperaturen Anregung, weil auch bei tieferen Temperaturen schon der Bruchteil der Moleküle, deren kinetische Energie den Betrag von $3,3 \cdot 10^{-12}$ Erg übersteigt, recht merklich ist. Dieser Bruchteil α aller vorhandenen Moleküle kann nach dem MAXWELLSchen Verteilungssatz errechnet werden. Es ist nämlich¹

$$\alpha = e^{-\frac{3,33 \cdot 10^{-12}}{k T}} = e^{-\frac{8,88 \cdot 10^{-12}}{1,87 \cdot 10^{-16} \cdot T}} \quad (e = \text{Basis der natürl. Logarithmen}).$$

¹ Diese Berechnung ist nicht ganz streng, da es auf die Relativenergie beim Stoß ankommt, zahlenmäßig ist der Unterschied aber gering.

Für die absoluten Temperaturen $T = 600, 800, 1000, 2000$ und 5000° ist in der folgenden Übersicht der Bruchteil aller Moleküle angegeben, deren kinetische Energie gleich $3,33 \cdot 10^{-12}$ Erg oder größer ist

600° abs.	2,5 · 10 ⁻¹⁸
800° „	6,5 · 10 ⁻¹⁴
1000° „	2,8 · 10 ⁻¹¹
2000° „	5,3 · 10 ⁻⁶
5000° „	7,7 · 10 ⁻⁸

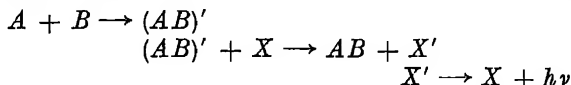
Bei 600° abs. wurden in einem Mol Natriumdampf (enthaltend $6,06 \times 10^{23}$ Moleküle) etwa $6,06 \cdot 10^{23} \cdot 2,5 \cdot 10^{-18} = 1\,500\,000$ Moleküle eine genügende kinetische Energie besitzen, um andere Natriumatome anzuregen. Während der Zeit zwischen zwei Zusammenstößen wurden ebenso viel angeregte Natriumatome ihre Energie durch Strahlung abgeben können. Jedoch ist diese Anzahl in Wirklichkeit noch kleiner, denn ein Bruchteil der angeregten Atome stoßt während der Verweilzeit mit anderen Atomen zusammen und dabei kann die Anregungsenergie wieder zu kinetischer Energie werden, so daß beide Atome mit nunmehr größerer kinetischer Energie, aber unerregt auseinanderfahren. Die Zahl der ausstrahlenden Atome ist also bei 600° abs. noch sehr gering und tatsächlich sieht man bei so hoch erhitztem Natriumdampf noch kein Leuchten. Dagegen erhält man bei dieser und wesentlich tieferen Temperaturen eine Emission, wenn man Natrium z. B. mit Chlor reagieren läßt (s. S. 150). Der Unterschied zwischen thermischem Leuchten und Chemilumineszenz besteht also darin, daß bei den Reaktionen, die wir als Leuchtreaktionen bezeichnen, die Temperatur der Reaktionszone so tief liegt, daß das Leuchten nicht durch thermische Anregung erklärt werden kann.

Nahezu alle chemischen Reaktionen, auch die einfachsten, verlaufen in mehreren Stufen oder Teilvorgängen. Damit Leuchterscheinungen auftreten, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Bei irgend einer der Teilreaktionen muß ein Energiebetrag frei werden, der hinreicht, um entweder das dabei gebildete Produkt selbst oder Moleküle einer anderen Art anzuregen.

2. Um eine merkliche Leuchtintensität zu erzeugen, muß die Zahl der pro Zeiteinheit erfolgenden Energie liefernden Teilprozesse hoch sein.

Diese Überlegungen haben sich bei der Deutung bekannter und Auffindung neuer Leuchtreaktionen bewährt. Im Idealfall sollte man erwarten, daß jeder der die Anregungsenergie liefernden Teilprozesse Emission eines Lichtquants $h\nu$ zur Folge hat. Dieses „Äquivalentgesetz der Chemilumineszenz“ ist aber anscheinend noch viel seltener erfüllt als das photochemische Äquivalentgesetz. Seine Gültigkeit wurde zur Voraussetzung haben, daß bei Reaktionen des Typus



jedes Molekül $(AB)'$ ein Molekül X anregt, und jedes Molekül X' seine Anregungsenergie als Strahlung abgibt. Das ist sicher recht unwahrscheinlich und tatsächlich haben die bis jetzt vorliegenden, allerdings noch wenig zahlreichen Prüfungen diese Forderung des Äquivalentgesetzes nicht bestätigt. Mit anderen Worten, das Güteverhältnis γ , das man durch das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl emittierter } h\nu}{\text{Anzahl primär umgesetzter Moleküle}}$$

definieren kann, erreicht nur im Idealfall den Wert 1.

76. Methoden zur Erzeugung und Untersuchung des Reaktions-Leuchtens.

M. TRAUTZ¹ untersuchte die in flüssiger Phase verlaufenden Lumineszenzreaktionen in kleinen Becherglasern von hoher Form. Die Flüssigkeiten wurden rasch zusammengegossen und dann einmal umgeschwenkt, bei der Untersuchung der Einwirkung von Gasen auf Flüssigkeiten wurden die Gase rasch durchgeleitet. Flüssige Körper ließ er mit festen, in Form feinen Pulvers oder in erbsengroßen Stücken, reagieren. Dabei wurde die Flüssigkeit aufgetropft, oder die Stückchen bzw. das Pulver in sie eingetragen. TRAUTZ machte die Beobachtung, daß jeder Unterschied in der Aufeinanderfolge von Zusätzen beträchtliche Änderungen der Intensität des Lumineszenzleuchtens ergab. Das Leuchten tritt meist in der ersten Sekunde des Zusetzens auf und verschwindet in wenigen Sekunden wieder. Je rascher ein Stoff zugemischt wird, um so mehr Licht wird insgesamt abgegeben. Um dem Auge im Dunkeln einen festen Blickpunkt zu geben, empfiehlt TRAUTZ anfangs nur wenig, aber diese geringen Zusätze rasch hinzuzufügen. Findet dann ein Leuchten statt, so wird das Auge von selbst auf den richtigen Punkt eingestellt und bei sofortigem Zusatz kann dann die Leuchtwirkung mit voller Sicherheit festgestellt werden. Merkwürdig ist der oft beobachtete Einfluß der Zusatzfolge

Bei allen Versuchen, die mit alkoholischem Kali und Bromwasser angestellt wurden, bringt ein Zusatz von Kali zur bromhaltigen, wasserigen Lösung kein Leuchten hervor.

Bei den Versuchen über die Oxydation von Natrium in Luft-Sauerstoffgemischen stand eine Sauerstoff enthaltende Gasbürette mit einem Absorptionsgefäß in Verbindung, das eine kleine Menge (zirka 10 bis 20 g) Natrium enthielt und auf 100° erhitzt war. Durch Bewegen des Natriums konnte die Oberfläche mit dem Sauerstoff in Berührung gebracht werden.

Zur Beobachtung der Lumineszenz bei Einwirkung von Gasen aufeinander, z. B. bei der Reaktion Chlor (oder Brom) + Acetylen, wurden die Gase durch zwei Glasrohre (Abb. 59) in einem Glaszylinder zusammengeleitet. Besondere Rohransätze erlaubten Verdünnungen der beiden Gase mit Kohlensäure. Bei Verwendung von Gemengen im Volumverhältnis Acetylen · Chlor = 1 : 2 tritt im allgemeinen sofort Entzündung ein unter starker Rußabscheidung und Entstehung einer sehr glänzenden gelb leuchtenden Flamme. Durch Verringerung der Chlor- und Acetylenkonzentrationen konnte an der Mundung der beiden Rohre eine fahl grunliche, nicht rußende und sehr schwach leuchtende Flamme erzeugt werden. Ihre Temperatur ist nicht sehr hoch (dünne Glasflächen kommen darin nicht zum Glühen). Wurden beide Gase zugleich verdünnt, so füllt sich der Zylinder mit grunlich gelb leuchtendem Nebel, der mit weiterer Verdünnung schließlich bis zur Unsichtbarkeit verblaßt. Bei Verdünnung beider Gase mit Kohlensäure und raschem Durchleiten flackert an dem oberen Ende eine grünlich gelbe Lumineszenzflamme, deren Temperatur etwa 90° C beträgt. Bei Benutzung von Bromdampf war das Konzentrationsintervall zwischen dem ersten bemerkbaren Leuchten und der Entflammung des Gemisches viel größer. Acetylen, in den Dampf siedenden Broms eingeführt, erzeugt eine fahle Lumineszenzflamme von großer Ausdehnung und ziemlicher Helligkeit. Ihre Temperatur liegt zwischen 70° und 80° C. Man kann die Reaktion längere Zeit verlaufen lassen, ohne daß Entflammung eintritt. Beim Verdünnen der Gase erhält man bis zu 50° C hinab sichtbares Leuchten.

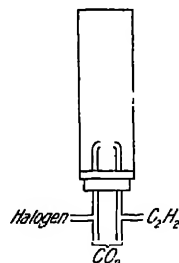


Abb. 59 Lumineszenzrohr von M. TRAUTZ

¹ ZS. f. phys. Chem 53, 71 (1905).

F. HABER und W. ZISCH¹ haben die im Prinzip schon von M. TRAUTZ verwandte Methode zur Herstellung von Lumineszenzleuchten bei Reaktionen zwischen Gasen weiter ausgebildet. Abb. 60 zeigt die von HABER und ZISCH bei

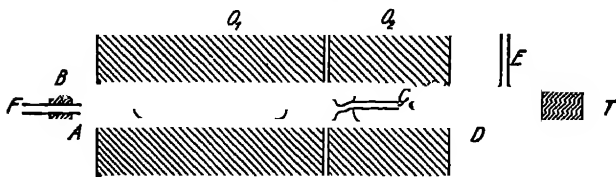


Abb. 60 Lumineszenzrohr von F. HABER und W. ZISCH. Das Schiffchen im gehetzten Rohr A enthält Natrium. Der Natriumdampf tritt bei O in das ebenfalls gehetzte Rohr D und tritt hier mit dem durch B zugeleiteten Halogensgas in Reaktion. T Thermoelement

der Untersuchung der Reaktionen Natriumdampf + Halogen benutzte Anordnung. Das Natrium befindet sich in einem Metallschiffchen von 30 bis 35 cm Länge, das in einem Glasrohr A von 1,2 cm Weite steckt. Das Glasrohr wird durch einen elektrischen Ofen O_1 möglichst gleichmäßig geheizt. Bei F wurde

reiner Sauerstoff eingeleitet, der sich mit Natriumdampf belud und dann mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 190 bis 200 ccm durch ein eingeschmolzenes 3,5 bis 4 mm weites Röhrchen in das Rohr C eintrat. C wurde durch einen zweiten Ofen O_2 unabhängig von O_1 geheizt. Die Zuführung des Halogens erfolgte durch das Rohr B, das, um das Halogen auf dieselbe Temperatur wie das Stickstoffnatriumgemisch zu bringen, neben A durch den Ofen O_1 lief. Die Flammenbildung trat an der Mündung des Rohres A in C ein. Der Rauch des dabei entstehenden Kochsalzes verläßt das Rohr C bei E und wird mit dem überschüssigen Halogen in einen Absorptionsturm geleitet. Zur ungefähren Kontrolle der Flammentemperatur wurde in C ein Thermoelement T eingeführt. Die Lichterscheinung kann durch eine seitliche, in der Abbildung nicht angegebene, mit Glimmer verschlossene Ofenöffnung beobachtet werden.

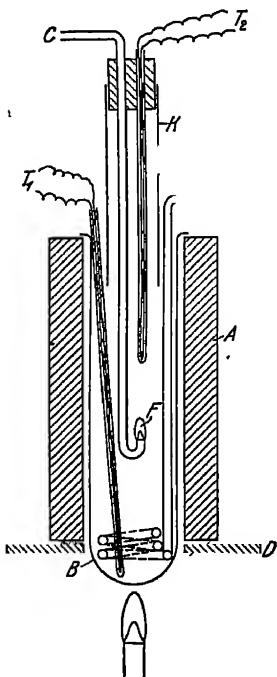


Abb. 61. Leuchtrohr von F. HABER und W. ZISCH. B Reagenzglas aus Quarz mit Quecksilber. N Stickstoffzuführung K Glashaube mit Ansatz V zur Wasserstrahlpumpe C Chlorzuführung. Die Flamme brennt bei F T_1 , T_2 Thermoelemente. A elektrischer Ofen

Ersetzt man das Natrium durch Quecksilber, so tritt an Stelle des bei Verwendung von Natrium gelben Leuchtens ein grünes Leuchten. Um auch eine möglicherweise vorhandene ultraviolette Emission beobachten zu können, wurde ein anderer Apparat benutzt. In einem weiten Reagenzglas B (Abb. 61) aus Quarz wird Quecksilber durch einen kleinen Bunsenbrenner erhitzt. Das Thermoelement T_1 zeigt die Temperatur an. In dem Quecksilber liegt eine Quarzspirale, durch die von N her Stickstoff geblasen wird. Der Stickstoffstrom trägt den Quecksilberdampf in den oberen Teil des Quarzrohres, der durch den elektrischen Ofen A auf gleicher Temperatur mit dem Quecksilber gehalten wird.

Von oben ragt eine Glashaube K in das Quarzgefäß herem, deren seitlicher Ansatz durch ein Glaswollefilter zu einer Wasserstrahlpumpe führt. Diese saugt

¹ ZS. f. Phys. 9, 302 (1922).

ständig einen Luftstrom durch den Zwischenraum zwischen *K* und *B* ein und läßt weder Quecksilberdampf noch Sublimat in das Zimmer gelangen. Durch die obere Öffnung der Haube *K* ist das unten umgebogene Rohr *C* als Zuleitung für das Chlor und das Thermoelement *T*₂ eingeführt und mit einem Stopfen befestigt. *T*₂ mißt die Temperatur im Gasraum und gibt beim Einführen in die Flamme einen ungefähren Anhalt für die dort herrschende Temperatur. In der Höhe der Flamme ist eine Öffnung im Asbestmantel des elektrischen Ofens, welche die Beobachtung mit dem Spektralapparat zuläßt und durch Gegenblasen heißer Luft von außen von Kondensat freigehalten wird.

Ähnliche Anordnungen wie HABER und ZISOH verwandten H. FRANZ und H. KALLMANN.¹ M. POLANYI und ST. V. BOGDANDY² steigerten die Lichtausbeute dadurch, daß sie die Gase unter sehr geringem Druck aufeinander einwirken ließen (Abb. 62). Das senkrecht stehende Rohr *R* aus Jenaer Glas (Durchmesser 3 cm, Länge 60 cm) kann durch eine Bewicklung mit Chromeisendraht (Durchmesser 0,6 mm, Windungsabstand etwa 5 mm) geheizt werden. Das unten geschlossene Ende ist mit Natrium beschickt und befindet sich in einem elektrischen Ofen *O*₁. Ein 2 mm weites, nach außen geöffneter, innen geschlossenes Rohr erlaubt die Einföhrung eines Thermoelements durch eine Öffnung des Ofens *O*₁ und damit eine Temperaturmessung im Rohrrinnern. Der am oberen Ende befindliche Rohransatz *A* wird nach dem Einfüllen des Natriums mit einer Vakuumpumpe verbunden. Durch das Rohr *r* kann entweder gasförmiges Halogen oder HgCl₂-Dampf eingeleitet werden. Bei den Versuchen mit HgCl₂ befindet sich das feste Salz im ringförmigen Behälter *B*. *B* ist von dem Ofen *O*₂ umgeben, der das HgCl₂ auf die erforderliche Temperatur (110 bis 150° C) erhitzt. Das nach Vorreinigung eingefüllte Natrium wird im Vakuum in das untere Rohrende destilliert. Durch Heizen des Ofens *O*₁ und des Rohres *R* entsteht dann ein Natriumdampfstrom, weil das verdampfende Natrium sich erst jenseits von *II* niederschlagen kann. Dem Natriumdampf wird der HgCl₂-Dampfstrom entgegengeleitet, der durch Anheizen von *O*₂ erzeugt wird. Durch passendes Erhitzen kann die Leuchterscheinung gerade an der Mündung des Rohres *r* festgehalten werden.

Die Möglichkeit, die spektrale Zusammensetzung der Reaktionsflammen zu untersuchen, scheitert häufig daran, daß die Erscheinungen zu lichtschwach sind. Daher ist die Zahl der zur Untersuchung geeigneten Reaktionen stark eingeschränkt. M. TRAUTZ³ gelangen Untersuchungen mit engem Spalt nur bei der zwischen Formaldehyd, Pyrogallol und Wasserstoff-superoxyd eintretenden Reaktion. Er fand ein kontinuierliches Spektrum, das vom Rot bis zum Blaugrün gut sichtbar war und im Orange sein Helligkeitsmaximum besaß. Mit weitem Spalt konnten die folgenden Reaktionen untersucht werden: Cl₂ + NH₃, Br₂ + NH₃, Cl₂ + C₂H₂, Br₂ + C₂H₂ und die Oxydation von Wachs, Palmitinsäure, Cetylalkohol und Amarın. Alle diese Reaktionen zeigten kontinuierliche Spektren mit einem Maximum im Gelb.

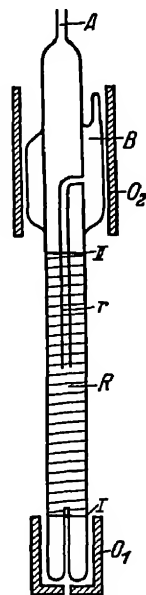


Abb. 62. Leuchtrohr von M. POLANYI und ST. V. BOGDANDY. *r* Zuleitungsrohr, *B* Sublimatbehälter, *O*₁ und *O*₂ elektrische Ofen, *A* Ansatz zur Pumpleitung. I bis II Heizwicklung

¹ ZS. f. Phys. 34, 924 (1925).

² Naturw. 14, 164 (1926); s. a. ZS. f. Phys. 41, 583 (1927).

³ l. c.

Bei lichtschwachen Erscheinungen wird die Beobachtung mit dem Auge leicht durch die als PURKINJE-Phänomen bekannte Erscheinung gefälscht. Diese wird dadurch hervorgerufen, daß zwischen dem Stäbchen- (Dämmerungs-) und Zapfen- (Tages-) Sehen ein Unterschied in der Farbempfindlichkeit besteht. Abb. 63¹ gibt einen Überblick über den ungefähren Verlauf der Empfindlichkeiten

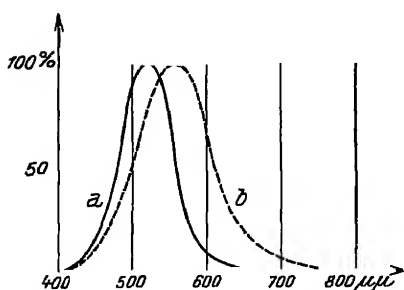


Abb. 63 Empfindlichkeitskurven des Auges *a* Dämmerungssehen, *b* Tagessehen

beim normalen Auge.² Das Maximum der relativen Empfindlichkeit (100%) ist für das Dämmerungs- und das Tagessehen verschieden. Der Unterschied ist besonders groß im Rot. In diesem Spektralgebiet ist die Empfindlichkeit der Stäbchen bedeutend geringer als die der Zapfen. Daher verschwinden bei geringer Intensität rote Farbtöne früher als grüne und blaue. Farbige Leuchterscheinungen verändern daher bei Verminderung der Helligkeit ihre scheinbaren Farbtöne nach grün und unterhalb einer gewissen Lichtintensität erhält man überhaupt keinen Farbeindruck mehr, man sieht nur noch einen blaulichweißen Ton.

Genügt die Intensität des Leuchtens zum Photographieren des Spektrums, wie z. B. bei den Reaktionen zwischen Alkalidampf und Halogenen, so werden die üblichen Methoden der Spektralphotographie angewandt. Durch Summierung der Lichtwirkung auf der photographischen Platte über längere Zeiten kann auch die spektrale Zusammensetzung lichtschwächerer „Reaktionsflammen“ untersucht werden.

Die Prüfung des Äquivalentgesetzes, also der Vergleich der bei der Chemilumineszenz ausgestrahlten Energie mit dem chemischen Umsatz erfordert die Messung der pro Zeiteinheit ausgestrahlten Energie in absolutem Maß, die für jede emittierte Wellenlänge gesondert ausgeführt werden muß. Direkte Bestimmungen mit Bolometer oder Thermosaule sind nicht möglich. Daher ist man auf die Messung der Lichtstärke angewiesen, die mit der Lichtstärke einer solchen Strahlungsquelle verglichen werden muß, deren emittierte Energie man kennt. Die für die Vergleichung und Umrechnung in Frage kommenden Größen sind im folgenden zusammengestellt.³

Dem von einem Körper ausgehenden Licht spricht man eine gewisse Quantität zu, die man die Lichtmenge Q nennt. Sie kann dadurch definiert werden, daß man sie in Beziehung setzt zur ausgestrahlten Energie E :

$$Q = E \cdot m.$$

m ist ein Proportionalitätsfaktor, der im wesentlichen das sogenannte mechanische Lichtäquivalent enthält (s. weiter unten), außerdem aber von der Farbe des Lichtes abhängt, weil die Empfindlichkeit des Auges sich mit der Wellenlänge ändert; die Lichtmenge Q wird nämlich zu der (weiter unten definierten) Lichtintensität, die durch physiologische Wirkung im Auge gemessen wird, in Beziehung gesetzt werden. Die Lichtmenge Q wird also definiert durch

¹ Nach F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, Leipzig 1927, S. 266.

² Es kommen deutliche individuelle Unterschiede vor.

³ Vgl. hierzu besonders den Abschnitt „Allgemeine Photometrie“ von W. DZIOBEK im Handbuch der Physikalischen Optik, herausgegeben von E. GEHRCKE, Leipzig 1926, Bd. I, 1. Hälfte

„die von einem Körper abgegebene oder aufgenommene, nach der Lichtwirkung auf das Auge bewertete Strahlungsenergie“.¹

Befindet sich die Lichtquelle im Innern einer Kugel und sendet sie in einer gewissen Zeit t die Lichtmenge Q aus, so geht in der Zeiteinheit durch die Oberfläche der Kugel der Lichtstrom

$$\Phi = \frac{Q}{t} = \frac{E}{t} \cdot m.$$

Sendet die Lichtquelle der Fläche F den Lichtstrom Φ zu, so nennt man den durch die Flächeneinheit gehenden Lichtstrom

$$E = \frac{\Phi}{F}$$

die Beleuchtungsstärke

Betrachtet man ein Stück F einer leuchtenden Fläche (z. B. einer ausgedehnten Lichtquelle) von einem Punkt aus, von dem die Fläche F unter dem räumlichen Winkel ω erscheint, so ist der Lichtstrom, der durch den Kegel mit dem Öffnungswinkel ω und der Grundfläche F — die „Lichtrohre“ — geht, den Größen F und ω proportional. Schließt die Normale des Flächenstückes F mit der Richtung der Rohre den Winkel α ein, so wächst außerdem der Lichtstrom mit $\cos \alpha$. Daher ist der durch die Lichtrohre gehende Lichtstrom

$$\Phi = e \cdot F \cdot \omega \cdot \cos \alpha.$$

Den Proportionalitätsfaktor e

$$e = \frac{\Phi}{F \cdot \omega \cdot \cos \alpha}$$

nennt man die Flächenhelle oder Leuchtdichte.

Den durch den Kegel mit dem räumlichen Winkel $\omega = 1$ fließenden Lichtstrom, also das Verhältnis $\frac{\Phi}{\omega}$ nennt man die Lichtstärke J . Sie ist also mit der Flächenhelle e durch die Gleichung

$$J = \frac{\Phi}{\omega} = e \cdot F \cdot \cos \alpha$$

verknüpft.

Ist die Lichtquelle punktförmig und hat sie die Lichtstärke J , so ist die Beleuchtungsstärke E eines Flächenstückes F im Abstand r von ihr abhängig von der Lage dieses Flächenstückes zu der Verbindungslinie mit der Lichtquelle. Schließt diese den Winkel i mit der Normalen der Fläche F ein, so ist die Beleuchtungsstärke $E = \frac{\Phi}{F}$ wegen der Beziehung $\omega \cdot r^2 = F \cdot \cos i$

$$E = \frac{\Phi}{\omega} \cdot \frac{\cos i}{r^2} = J \cdot \frac{\cos i}{r^2}.$$

In Tabelle 16 sind die Beziehungen zwischen den photometrischen Größen noch einmal zusammengestellt und außerdem Namen und Zeichen der Einheiten angegeben.

Alle photometrischen Einheiten leiten sich von der schon auf S. 38 beschriebenen HEFNER-Lampe ab. Das C. G. S.-System ist bisher noch nicht durchgeführt.

¹ „Regeln und Normen für Licht, Lampe und Beleuchtung“, aufgestellt von der Kommission der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft zur Messung und Bewertung von Lichtquellen, Licht und Lampe 1924, S. 395.

Tabelle 16. Photometrische Größen

t = Zeit in Stunden, ω = räumlicher Winkel, F = Fläche in qm , f = Fläche in qcm ,
 r = Länge in m, i = Einfallswinkel, α = Ausstrahlungswinkel

Größe		Einheit	
Name	Zeichen	Name	Zeichen
Lichtmenge	$Q = E \cdot m$	Lumenstunde	Lmh
Lichtstrom	$\Phi = \frac{Q}{t}$	Lumen	Lm
Lichtstärke	$J = \frac{\Phi}{\omega}$	HEFNER-Kerze ..	HK
Beleuchtungsstärke ...	$E = \frac{\Phi}{F} = \frac{J}{r^2} \cos i$	Lux ¹	Lx
Flächenhelle (Leuchtdichte).....	$e = \frac{J}{f \cdot \cos \alpha}$	HEFNER-Kerze für ein Quadratzentimeter .	HK/cm ²

Die Einheit des Lichtstromes, das Lumen, ist derjenige Lichtstrom, der von einer Lichtquelle, die in allen Richtungen die Lichtstärke 1 HK besitzt, in den räumlichen Winkel Eins ausgestrahlt wird. Der gesamte Lichtstrom ist dann 4π Lumen. Leuchtet die Lichtquelle mit dem Gesamtlichtstrom Φ nicht gleichmäßig nach allen Seiten, so nennt man $J_0 = \frac{\Phi}{4\pi}$ die mittlere räumliche Lichtstärke.

Die Einheit der Beleuchtungsstärke, das Lux, ist diejenige Beleuchtungsstärke, mit der eine Kugelfläche von 1 m Radius von einer im Mittelpunkt der Kugel befindlichen, sehr kleinen Lichtquelle beleuchtet wird, wenn die Lichtquelle in allen Richtungen die Lichtstärke 1 HK besitzt.

Die Einheit der Flächenhelle hat keinen besonderen Namen. In Amerika und England gilt als Einheit das Lambert, das ist die Flächenhelle einer vollkommen zerstreuen Oberfläche, die pro Quadratzentimeter den Lichtstrom 1 Lm emittiert. In den Vereinigten Staaten, England und Frankreich ist die Internationale Kerze (International-Candle-Power, Abkürzung: I. C. P.) im Gebrauch. Es ist $1 \text{ I. C. P.} = \frac{10}{9} \text{ HK}$. Entsprechend sind dort die Einheiten Lumen, Lux und Lambert definiert. Zur Unterscheidung schreibt man nötigenfalls HEFNER-Lumen, HEFNER-Lux bzw. I. C. P.-Lumen, I. C. P.-Lux.

Zur Lösung der Aufgabe, die bei einer Leuchtreaktion emittierte Strahlungsenergie zu bestimmen, schlägt man folgenden Weg ein:

1. Man mißt die Lichtstärken $J_{\lambda_1}, J_{\lambda_2}, J_{\lambda_3}, \dots$, mit welchen die Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ emittiert werden. Da es sich um Helligkeitsvergleiche verschiedener Farben — heterochrome Photometrie — handelt, müssen besondere Methoden angewandt werden (s. S. 155).

2. Aus den Lichtstärken $J_{\lambda_1}, J_{\lambda_2}, \dots$ ergibt sich der zugehörige Gesamtlichtstrom Φ_{λ_1} , bzw. $\Phi_{\lambda_2}, \Phi_{\lambda_3}, \dots$ durch die Beziehung

$$\Phi_{\lambda} = 4\pi J_{\lambda} \text{ Lumen,}$$

wenn man die Lichtquelle als punktförmig ansehen kann und J_{λ} in HK ausgedrückt wird.

¹ Früher Meterkerze genannt.

Zur Umrechnung des einer einzelnen Wellenlänge zukommenden Lichtstromes Φ_λ in Watt dient die Gleichung (s. S. 156)

$$\Phi_\lambda = \frac{E_\lambda}{t} \cdot m_\lambda,$$

wo E_λ die in der Zeit t emittierte und in Wattsekunden gemessene Energie der Wellenlänge λ und m_λ den Umrechnungsfaktor bezeichnet. Die Größe m_λ enthält die Empfindlichkeit des Auges ε_λ und das sogenannte mechanische Äquivalent M , d. h. den Umrechnungsfaktor, der den in Lumen ausgedrückten Lichtstrom derjenigen Wellenlänge, für die das Auge am empfindlichsten ist, in Watt verwandelt (s. S. 156 ff.):

$$m_\lambda = \frac{\varepsilon_\lambda}{M}.$$

ε_λ gibt den Bruchteil der Empfindlichkeit des Auges für irgend eine Wellenlänge an, wenn man die Empfindlichkeit für Licht der Wellenlänge 560 $\mu\mu$ gleich 1 setzt.

77. Heterochrome Photometrie. Es gibt mehrere Methoden, Lichtstärken verschieden gefärbter Strahlungsquellen zu vergleichen,¹ von denen nur zwei angedeutet werden sollen; die Stufenmethode und die Flimmermethode. Die Stufenmethode beruht auf dem Prinzip, die Lichtstärken J_1 und J_2 in der Farbe sehr verschiedener Lichtquellen dadurch zu vergleichen, daß man eine Reihe von Zwischenlichtquellen herstellt, deren Farben zwischen den Farben der zu vergleichenden Lichtquellen liegen. Mit Hilfe einer der gebräuchlichen Methoden der monochromatischen Photometrie (s. S. 29 ff.) vergleicht man dann die Lichtstärke J_1 der einen Lichtquelle mit derjenigen der ersten Zwischenlichtquelle J_{s1} , deren Farben so nahe ähnlich sind, daß die Photometerstellung keine Schwierigkeit macht. Ebenso bestimmt man fortlaufend die Lichtstärkenverhältnisse je zwei weiterer, in der Farbe naher Zwischenlichtquellen $\frac{J_{s1}}{J_{s2}}, \frac{J_{s2}}{J_{s3}}, \dots$ Durch Multiplikation $\frac{J_1}{J_{s1}} \cdot \frac{J_{s1}}{J_{s2}} \cdot \frac{J_{s2}}{J_{s3}} \dots \frac{J_{sn}}{J_2}$ erhält man schließlich das Verhältnis $\frac{J_1}{J_2}$.

Der Flimmermethode liegt folgende Beobachtung zugrunde: Belichtet man eine Fläche abwechselnd periodisch mit zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen, so vermittelt das Auge bei hinreichend großer Wechselzahl nicht mehr den Eindruck zweier Farben, sondern den einer Mischfarbe. Es bleibt jedoch im allgemeinen ein „Flimmern“ bestehen, das aber dadurch zum Verschwinden gebracht werden kann, daß man die Entfernung einer der Lichtquellen, also die Beleuchtung, ändert. Nach ROOP² nimmt man dann die beiden verschiedenfarbigen Beleuchtungsstärken als gleich an. Die Einstellgenauigkeit der Flimmerphotometer ist recht groß. So beträgt der mittlere Fehler des Resultats bei zehn Einstellungen mit dem BROHSTEINschen Flimmerphotometer³ nach Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Berlin 0,4%. Die Genauigkeit ist kaum davon abhängig, ob man zwei genau gleichfarbige oder zwei verschiedenfarbige Lichtquellen vergleicht. Die Tourenzahl, auf die man das Flimmerphotometer einstellt, muß so gewählt sein, daß das bei geringen Tourenzahlen zu beobachtende „Farbflimmern“ eben verschwindet und nur das „Helligkeitsflimmern“ übrig bleibt. Bei dieser Tourenzahl, die von Farbunterschied und

¹ Über die Frage, ob prinzipiell eine Helligkeitsvergleiche verschiedener Farben möglich ist, vgl. W. DZIOBEK, l. c. S. 37 u. f.

² Sillimans Journ (3), 46, 173 (1893).

³ Hergestellt von der Firma SCHMIDT & HAENSCH, Berlin.

Helligkeit des Feldes abhängt, erhält man die größte Genauigkeit. Bei größerer Geschwindigkeit sinkt die Einstellungsgenauigkeit, ohne daß sich die Einstellung selbst ändert.

78. Die Empfindlichkeitskurve des Auges. Die Änderung der Empfindlichkeit des Auges mit der Wellenlänge ist sehr oft untersucht worden. Nach der Gleichung

$$\Phi_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{t} \cdot \frac{\varepsilon_{\lambda}}{M}$$

sind dazu genaue Messungen sowohl der Energie E_{λ} als auch des Lichtstromes Φ_{λ} in verschiedenen Spektralbereichen nötig. Da die Definitionen für die Helligkeit verschiedener Farben bei den verschiedenen heterochromatischen Photometermethoden nicht gleich sind und es nicht sicher ist, ob alle Definitionen einander gleichwertig sind, kann man die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Empfindlichkeitskurven nicht ohne weiteres vergleichen. Bekanntlich sind auch die Farbempfindlichkeiten von Auge zu Auge verschieden. Aber diese Abweichungen sind, wenn man z. B. von nicht Farhentüchtigten usw. absieht, sehr gering. Tabelle 17 enthält die von einigen Autoren angegebenen Empfindlichkeitswerte. Das Empfindlichkeitsmaximum, das bei allen Beobachtern ungefähr übereinstimmend bei $560 \mu\mu$ liegt, ist gleich 1 gesetzt. Die Messungen von IVES¹ sowie COBLENTZ und EMERSON² sind mit dem Flimmerphotometer, die von HYDE, FORSYTHE und CADY³ sowie GIBSON und TYNDALL⁴ nach der Stufenmethode ausgeführt. Die I. E. S.-Kurve ist eine Standardkurve der Illuminating-Engineering-Society⁵ und ebenso ist die Kurve von PRIST⁶ nach vielen vorliegenden Beobachtungen zusammengestellt.

Den Wert der Empfindlichkeit des Auges für eine bestimmte Wellenlänge kann man auch, statt ihn aus der Tabelle zu entnehmen, nach Formeln berechnen, die von GOLDHAMMER⁷ und W. F. WALSH⁸ sowie TYNDALL und GIBSON⁹ angegeben wurden.

Wie schon auf S. 152 erwähnt, ist die Empfindlichkeitskurve des Auges von der Beleuchtungsstärke abhängig (PURKINJE-Phänomen). Die in der Tabelle 17 angegebenen Werte beziehen sich auf das Tagessehen. Bei den Farbanderungen, die z. B. beim Photometrieren elektrischer Glühlampen auftreten, ist der PURKINJE-Effekt sicher verschwunden, wenn die Beleuchtungsstärke 10 Lux beträgt. Nach eingehenden Messungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist für die Farbdifferenz Kohlefadenlampe-Vakuumwolframlampe bereits bei einer Beleuchtungsstärke von 1,7 Lux auf dem Gipschirm des Photometers jeglicher PURKINJE-Effekt ausgeschlossen, wenn die Öffnung der Pupillenblende des Photometers 5 mm beträgt.⁹

79. Das mechanische Lichtäquivalent. Das mechanische Lichtäquivalent gibt das Verhältnis

$$\frac{\text{Leistung jener Strahlung, die das Auge am empfindlichsten ist, gemessen in Watt}}{\text{Lichtstrom derselben Strahlung, gemessen in Lumen}} = M \frac{\text{Watt}}{\text{Lumen}}$$

¹ Electrical World, 1912, S. 1267.

² Bureau of Stand. 14, 167 (1917).

³ Astrophys. Journ. 48, 65 (1918).

⁴ Bureau of Stand. 19, 131 (1923).

⁵ Trans. Illum. Eng. Soc. 13, 523 (1918).

⁶ Journ. Opt. Soc. Am. 4, 471 (1920).

⁷ Ann. d. Phys. 16, 621 (1905).

⁸ Journ. Opt. Soc. Am. 11, 461 (1925).

⁹ Journ. Opt. Soc. Am. 9, 403 (1924).

Tabelle 17

Wellenlänge in $\mu\mu$	Empfindlichkeit des Auges nach					
	IVES	COBLENTZ und EMERSON	HYDE, FORSYTHE und CADY	GIBSON und TYNDALL	I. E. S	PRIEST
400	0,004	0,010	0,00009	—	0,0004	—
10	0,006	0,017	0,00062	—	0,0012	0,0006
20	0,010	0,024	0,0041	—	0,0040	0,0041
30	0,016	0,023	0,0115	0,033	0,0116	0,0115
40	0,029	0,033	0,022	0,043	0,023	0,022
50	0,047	0,041	0,036	0,051	0,038	0,036
60	0,073	0,056	0,055	0,069	0,060	0,055
70	0,107	0,083	0,087	0,103	0,091	0,097
80	0,154	0,125	0,138	0,143	0,139	0,138
90	0,250	0,194	0,216	0,136	0,208	0,216
500	0,36	0,316	0,328	0,318	0,323	0,328
10	0,60	0,503	0,515	0,523	0,484	0,515
20	0,79	0,710	0,698	0,752	0,670	0,698
30	0,91	0,862	0,847	0,878	0,836	0,847
40	0,98	0,954	0,968	0,964	0,942	0,968
50	1,00	0,994	0,996	0,938	0,993	0,996
60	0,99	0,998	0,995	0,991	0,996	0,990
70	0,95	0,968	0,944	0,947	0,952	0,948
80	0,88	0,898	0,855	0,863	0,870	0,875
90	0,76	0,800	0,735	0,754	0,757	0,763
600	0,67	0,687	0,600	0,634	0,631	0,635
10	0,54	0,557	0,464	0,511	0,503	0,509
20	0,39	0,427	0,341	0,389	0,380	0,387
30	0,27	0,312	0,238	0,273	0,262	0,272
40	0,175	0,194	0,154	0,184	0,170	0,174
50	0,104	0,115	0,094	0,1125	0,103	0,104
60	0,068	0,0645	0,051	0,0642	0,059	0,051
70	0,035	0,0338	0,026	0,0493	0,039	0,026
80	0,015	0,0178	0,0125	0,0178	0,016	0,0125
90	0,005	0,0085	0,0062	0,0092	0,081	0,0062
700	0,0012	0,0070	0,031	0,0045	0,041	0,0031
10	0,00030	0,00203	0,0015	0,0022	0,0021	0,0015
20	0,00009	0,00097	0,00074	0,00108	0,0010	0,00074
30	—	—	—	0,00051	—	—
40	—	—	—	0,00026	—	—

an. Mißt man den Lichtstrom einer Lichtquelle von anderer Wellenlänge in Lumen, so ist zur Umrechnung der Leistung in Watt noch die Kenntnis der Empfindlichkeit ε_λ des Auges für diese Wellenlänge notwendig. Das mechanische Lichtäquivalent kann auf verschiedene Weise bestimmt werden. FABRY und BRISSON¹ maßen die Energie der Hg-Linie $546,1 \mu\mu$ bolometrisch und bestimmten die Lichtstärke photometrisch mit der HEFNER-Lampe. So ergab sich

$$M = 0,00144 \frac{\text{Watt}}{\text{I. C. P. Lumen}}$$

¹ C r 153, 254 (1911).

Ähnliche Messungen von IVES, COBLENTZ und KINGSBURY¹ ergaben

$$M = 0,00163 \frac{\text{Watt}}{\text{I C.P. Lumen}}$$

Andere Bestimmungen gründen sich auf die Messung des Lichtstromes in Lumen, der von einem schwarzen Körper der Temperatur T ausgeht.

In Watt ausgedrückt ergibt sich der Lichtstrom durch das Integral

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda} E_{\lambda} d\lambda,$$

wenn ε_{λ} die Empfindlichkeit des Auges und E_{λ} die in Form von Licht der Wellenlänge λ emittierte Energie in Watt bezeichnet, die man nach der PLANCKSchen Strahlungsformel (s. S. 7) berechnen kann. Man erhält bei Kombination der Messung der Lichtstärke des schwarzen Körpers bei 1326° abs.

mit der Empfindlichkeitskurve von COBLENTZ und EMERSON (s. Tabelle 17)

$$M = 0,00166 \frac{\text{Watt}}{\text{I C P. Lumen}}$$

mit der Empfindlichkeitskurve von NÜTTING²

$$M = 0,00146 \frac{\text{Watt}}{\text{I C.P. Lumen}}$$

Als wahrscheinlicher Wert gilt

$$M = 0,00133 \frac{\text{Watt}}{\text{HEFNER-Lumen}} \pm 5\%.$$

Mit diesem Zahlenwert erhält man für die Umrechnung eines in Lumen gemessenen Lichtstromes in Watt

$$\Phi_{\lambda} \cdot \frac{M}{\varepsilon_{\lambda}} = \Phi_{\lambda} \cdot \frac{0,00133}{\varepsilon_{\lambda}}$$

Strahlt die Lichtquelle die Wellenlänge λ allseitig mit der Lichtstärke J_{λ} HK aus, so ist der von ihr ausgehende Lichtstrom

$$\Phi_{\lambda} = 4\pi J_{\lambda}.$$

Ist die Lichtstrahlung nicht gleichmäßig, so tritt an Stelle von J_{λ} die mittlere räumliche Lichtstärke (s. S. 154). Der von einer Lichtquelle mit der Lichtstärke J_{λ} HK emittierte Lichtstrom der Wellenlänge λ entspricht also einer Emission von

$$4\pi \cdot 0,00133 \cdot \frac{J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} = 0,01671 \frac{J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} \text{ Watt}$$

Da ein Quantum der Wellenlänge λ der Energie $\frac{hc}{\lambda}$ entspricht, also $\frac{6,55 \cdot 10^{-27}}{\lambda} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-7}$ Watt/sec = $19,65 \cdot 10^{-10}$ Watt/sec [wenn man λ in $\mu\mu$ ausdrückt], so sendet diese Lichtquelle pro Sekunde

$$\frac{0,0167}{19,65 \cdot 10^{-10}} \cdot \frac{\lambda \cdot J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}} = 8,499 \cdot 10^8 \frac{\lambda \cdot J_{\lambda}}{\varepsilon_{\lambda}}$$

Quanten aus. Werden bei einer Leuchtreaktion, welche unter Ausstrahlung der Wellenlänge λ mit der Lichtstärke J_{λ} HEFNER-Kerzen verläuft, pro Sekunde n Moleküle umgesetzt, so ist das Güteverhältnis

$$\gamma = 8,499 \cdot \frac{\lambda \cdot J_{\lambda}}{n \cdot \varepsilon_{\lambda}} \cdot 10^8 \text{ Quanten/Molekül } [\lambda \text{ in } \mu\mu \text{ gemessen}].$$

¹ Phys. Rev. (2), 5, 269 (1915).

² ZWIKKER, Diss. Amsterdam 1925.